

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS

**EXTRAÇÃO VIA PLASMA DE LIGANTES DE PEÇAS
METÁLICAS MOLDADAS POR INJEÇÃO**

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SANTA CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM ENGENHARIA

SANDRO TOMAZ MARTINS

FLORIANÓPOLIS, AGOSTO DE 1999

EXTRAÇÃO DE LIGANTES VIA PLASMA DE PEÇAS METÁLICAS
MOLDADAS POR INJEÇÃO

SANDRO TOMAZ MARTINS

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE

MESTRE EM ENGENHARIA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: TECNOLOGIA DE PLASMA E LASER
APLICADA A MATERIAIS, E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS
MATERIAIS.



Prof. ANTÔNIO ROGÉRIO DE SOUZA, Dr. d'Etat – Orientador



Prof. CARLOS VIANA SPELLER, Dr. – Coordenador - PGMAT

BANCA EXAMINADORA:



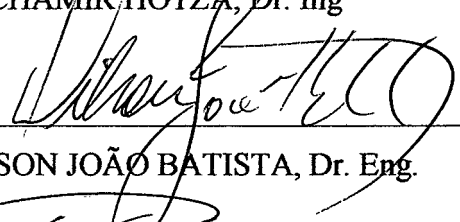
Prof. JOEL LOUIS RENÉ MUZART, Dr. - Presidente



Prof. MILTON JOSÉ CINELLI, Dr.



Prof. DACHAMIR HOTZA, Dr. Ing



Prof. VILSON JOÃO BATISTA, Dr. Eng.



Prof. PAULO ANTÔNIO PEREIRA WENDHAUSEN, Dr. Ing

“Para ser grande, sê inteiro: nada
Teu exagera ou exclui.
Sê todo em cada coisa. Põe quanto és
No mínimo que fazes.
Assim como em cada lago a lua toda
Brilha, porque alta vive.”

Fernando Pessoa (Odes de Ricardo Reis)

A DEUS,
MEUS PAIS, TOMAZ E MARIA SÔNIA,
MINHA IRMÃ SIMONE

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador Prof. Rogério, pelo brilhantismo de suas sugestões no decorrer deste trabalho.
- Ao Prof. Paulo Wendhausen, pela orientação na área de Moldagem de Pós por Injeção e pela disponibilização de recursos.
- Ao Prof. Aloísio Nelmo Klein, pela chance de trabalhar sob sua orientação no LABMAT – UFSC.
- Ao Prof. Joel Louis René Muzart, pela sua presença e amizade.
- A Bel. Merlin Cristina Elaine Bandeira, MSc, pela dádiva de sua companhia, na qual não houve espaço senão para o estímulo, o afeto e a compreensão.
- Aos companheiros de plasma; Márcio, Julio, Vilson, Milton, Bólico, Silvio, Ivanir, Rosângela, Fontana, Adriano e Cristiano Binder, que como eu, tiveram que domar os arcos para realizar seus trabalhos.
- Ao Eng. Roberto Binder, MSc, pela amizade e pelas primeiras discussões sobre o tema em jan/96.
- Aos amigos do LABMAT, Herman Traebert, Adriano “Floquinho” Bernadin, João “Gico” Batista, Ivens Wagner de Abreu Jr., Eduardo Reimbrecht, Claudia Lira, Renata, Eduardo Furukawa, Valner Brusamarello e Prof. Pedro Bernardini Dr. Eng., pela filosofia, ciência, tecnologia e amizade oferecidas ao longo deste trabalho.
- Ao engenheiro Pablo Steffen Moraes, pelas análises no MEV.
- Ao Centro de Tecnologia em Cerâmica (CTC), pelas análises granulométricas.
- À CAPES, pela bolsa de estudos.

ÍNDICE

1	Introdução.....	1
2	O Processo de Moldagem de Pós por Injeção.....	3
2.1	Introdução.....	3
2.2	Seleção.....	7
2.2.1	Pós.....	8
2.2.2	Polímero base.....	9
2.2.3	Ceras.....	10
2.2.4	Surfactantes (Agentes Compatibilizantes).....	10
2.2.5	Outros Aditivos.....	11
2.3	Mistura.....	11
2.4	Granulação.....	12
2.5	Injeção.....	13
2.6	Extração.....	14
2.7	Sinterização.....	15
2.8	Operações Complementares.....	16
3	Técnicas de Extração de Ligantes.....	17
3.1	Conceitos Básicos.....	17
3.2	Técnicas de Extração.....	18
3.2.1	Extração Térmica.....	19
3.2.1.1	Extração em Atmosfera Oxidante.....	20
3.2.1.2	Extração em Atmosfera Neutra ou Redutora.....	19
3.2.1.3	Extração em Vácuo.....	21
3.2.1.4	Extração em Leito Poroso.....	22
3.2.2	Extração em Solventes.....	25
3.2.2.1	Extração Supercrítica.....	27
3.2.3	Extração Catalítica.....	28
3.2.4	Extração em Plasma.....	30
3.3	Mecanismos e Modelos.....	31
3.3.1	Extração Térmica.....	31
3.3.1.1	Extração Controlada por Difusão.....	32
3.3.1.2	Extração Controlada pela viscosidade.....	33
3.3.1.3	Extração Controlada pelo Leito Poroso.....	33

3.3.1.4	Comentários.....	34
3.3.2	Extração em Solventes.....	35
3.3.3	Comentários Gerais.....	36
4	O Plasma Pouco Ionizado.....	38
4.1	Introdução.....	38
4.2	Conceitos Básicos.....	38
4.2.1	Regimes de Descarga.....	38
4.2.2	Potencial do Plasma.....	40
4.2.3	Região Luminescente.....	41
4.3	Sinterização por Plasma.....	42
5	Procedimento Experimental.....	45
5.1	Obtenção das Amostras.....	45
5.1.1	Matéria Prima.....	45
5.1.2	Mistura e Granulação.....	46
5.1.3	Injeção.....	46
5.2	Extração em Solventes.....	47
5.3	Extração em Plasma.....	47
5.4	Extração Térmica.....	49
5.5	Caracterização.....	50
5.5.1	Caracterização da Matéria Prima.....	50
5.5.2	Caracterização do Processo.....	51
5.5.3	Caracterização das Amostras.....	52
6	Resultados e Discussões.....	54
6.1	Caracterização da matéria-prima.....	54
6.1.1	Pós utilizados.....	54
6.1.2	Caracterização dos ligantes.....	56
6.1.3	Caracterização da massa de injeção.....	59
6.2	Resultados Preliminares.....	61
6.2.1	Ciclo de Extração com Hidrogênio.....	61
6.2.2	Ciclo de Extração com Ar Atmosférico.....	65
6.2.3	Ciclo de Extração com N ₂ -10%H ₂	66
6.2.4	Ciclo de Extração com Oxigênio.....	66

6.3 Experimentos com ABNT 316L.....	67
6.3.1 Comparação entre Forno, TGA e Plasma.....	68
6.3.2 Comparação com os modelos.....	71
6.3.3 Evolução da Estrutura Porosa.....	72
6.4 Caracterização do Processo.....	75
6.4.1 Curvas de Operação do Reator.....	75
6.4.2 Espectroscopia Ótica de Emissão.....	76
6.4.3 Ensaios na Configuração Anódica.....	80
6.4.4 Pré Sinterização.....	80
7 Conclusões.....	85
8 Referências Bibliográficas.....	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 –	Técnicas para conformação de pós	3
Figura 2 –	Campo de aplicação da MPI	4
Figura 3 –	Peças produzidas via MPI	5
Figura 4 –	Projeção das vendas de componentes produzidos via MPI	6
Figura 5 –	Fluxograma do processo de Moldagem de Pós por Injeção (MPI)	7
Figura 6 –	Exemplos de agentes compatibilizantes	11
Figura 7 –	Misturador de laboratório com atmosfera protetora	12
Figura 8 –	Ingredientes e massa granulada	13
Figura 9 –	Representação esquemática do ciclo de moldagem de uma injetora de parafuso	14
Figura 10 –	Organograma das técnicas de extração	18
Figura 11 –	Técnicas de extração mais utilizadas	19
Figura 12 –	Ciclo de aquecimento típico para um forno a vácuo	22
Figura 13 –	Escoamento capilar num leito de partícula de tamanhos diferentes	23
Figura 14 –	Extração por efeito capilar num leito poroso	24
Figura 15 –	Pressão capilar <i>versus</i> saturação de um arranjo aleatório monomodal de partículas	25
Figura 16 –	Exposição e imersão dos componentes no solvente	25
Figura 17 –	Extração em solvente de componentes de metal duro	26
Figura 18 –	Equipamento de extração supercrítica	28
Figura 19 –	Mecanismo de extração catalítica	29
Figura 20 –	Equipamento de extração catalítica	30
Figura 21 –	Modelo para a extração difusiva/viscosa	32
Figura 22 –	Modelo para a extração capilar	34
Figura 23 –	Modelo de difusão para a extração por solvente	36
Figura 24 –	Curva característica tensão - corrente para os diferentes regimes da descarga	39
Figura 25 –	Retificação de onda completa do sistema	40
Figura 26 –	Distribuição de potencial no plasma	40
Figura 27 –	Interação entre o plasma e a superfície catódica	42
Figura 28 –	Titânio sinterizado no plasma, 1200°C, 10 minutos. MEV 200 X	43
Figura 29 –	Injetora Semeraro	46
Figura 30 –	Dimensões das amostras produzidas via MPI	46
Figura 31 –	Esquema do equipamento de extração química	47
Figura 32 –	Reator de plasma e monocromador	48
Figura 33 –	Representação esquemática dos suportes para amostras utilizados	49
Figura 34 –	Sistema térmico para a extração	50
Figura 35 –	Equipamento de Calorimetria Exploratória Diferencial (a) e Análise Termogravimétrica (b)	51
Figura 36 –	Bancada experimental com o monocromador Jobin-Yvon HR 640	52
Figura 37 –	Porosímetro Micromeritics 9320	53
Figura 38 –	Morfologia e distribuição granulométrica do pó de níquel carbonila INCO Ni 123	55
Figura 39 –	Micrografia e distribuição granulométrica do pó de ferro carbonila BASF OM.	55
Figura 40 –	Micrografia e distribuição granulométrica do pó de aço ABNT 316L tipo PM, atomizado em água	55
Figura 41 –	Micrografia e distribuição granulométrica do pó de aço ABNT 316L tipo UFP, atomizado a gás	56
Figura 42 –	Análise térmica para a parafina, calorimetria de varredura diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA)	56
Figura 43 –	Análise térmica para o etileno-vinil acetato (EVA), calorimetria de varredura diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA)	58
Figura 44 –	Análise térmica para o polipropileno (PP), calorimetria de varredura diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA)	58
Figura 45 –	Análise térmica para a massa de injeção Fe-2%Ni no estado injetado, calorimetria de varredura diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA)	59

Figura 46 –	Superposição das curvas de DSC das matérias primas do ligante e da mistura Fe-2%Ni, evidenciando um pequeno deslocamento dos picos	60
Figura 47 –	Análise térmica para a massa de injeção ABNT 316L já com a extração química realizada. Calorimetria de varredura diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA)	60
Figura 48 –	Parâmetros iniciais para a extração em plasma	62
Figura 49 –	Micrografia da amostra de Fe-2%Ni, após 100 minutos no plasma a 550°C. Notar a ausência de ligantes e a partícula de níquel carbonila à esquerda da figura	62
Figura 50 –	Distorção no componente sem extração química. Superfície exposta à descarga	63
Figura 51 –	Superfície da amostra em contato com o cátodo	63
Figura 52 –	Esquema em vista superior do cátodo com a marca tipo aureola	64
Figura 53 –	Micrografia da “pele” sobre a amostra	65
Figura 54 –	Detalhe da “pele” sobre a amostra	65
Figura 55 –	Superfície da amostra abaixo da escamação	66
Figura 56 –	Percentual de ligante extraído em função do tempo e da temperatura de tratamento	69
Figura 57 –	Comparação entre as perdas de massa observadas no forno, no ensaio de TGA e no plasma, para um tempo de 60 minutos (exceção TGA)	70
Figura 58 –	Comparação entre as perdas de massa observadas no forno, no ensaio de TGA e no plasma, para um tempo de 240 minutos (exceção TGA)	70
Figura 59 –	Perda de massa X raiz quadrada do tempo	72
Figura 60 –	Curvas de porosimetria de mercúrio para as amostras tratadas no forno e no plasma	73
Figura 61 –	Comparação entre as superfícies da amostra em contato com o cátodo e exposta ao plasma	74
Figura 62 –	Evolução dos parâmetros da descarga – 400°C	76
Figura 63 –	Espectros do plasma, 400°C, sem amostra	77
Figura 64 –	Espectros do plasma, 400°C, com amostra	77
Figura 65 –	Relação entre os espectros do plasma com e sem amostra, em 400°C	78
Figura 66 –	Intensidade da banda CH*, com a melhor curva ajustada e a derivada da curva de ajuste	79
Figura 67 –	Amostra pré sinterizada em plasma. Superfície em contato com o cátodo. Observar as trincas	82
Figura 68 –	Amostra pré sinterizada. Superfície exposta à descarga	82
Figura 69 –	Perfil da amostra pré sinterizada a 920°C durante 20 minutos	83
Figura 70 –	Superfície exposta a descarga da amostra pré sinterizada a 920°C. Notar o resíduo de ligante	83
Figura 71 –	Superfície em contato com o cátodo da amostra pré sinterizada a 920°C. Notar o resíduo de ligante	84

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I	– Comparação entre a microfusão e MPI em termos de flexibilidade geométrica	4
Tabela II	– Comparação entre as rotas de fabricação de pós para MPI	8
Tabela III	– Termoplásticos típicos em MPI	9
Tabela IV	– Alterações físicas e químicas durante a termólise	20
Tabela V	– Defeitos gerados no processo de extração	20
Tabela VI	– Constantes críticas para algumas substâncias	27
Tabela VII	– Propriedades físicas para gases, fluidos supercríticos e líquidos	27
Tabela VIII	– Materiais disponíveis para o processo catalítico (abril/98)	28
Tabela IX	– Composição da massa de injeção para as amostras de Fe-2%Ni	45
Tabela X	– Composição da massa de injeção para as amostras de 316L	45
Tabela XI	– Parâmetros para a descarga de Oxigênio	66
Tabela XII	– Percentual de ligante extraído no forno adaptado	68
Tabela XIII	– Percentual de carbono nas amostras, 400°C, 2 horas	81

Resumo

Este trabalho constitui-se num estudo da viabilidade da utilização de plasmas na extração de ligantes em componentes moldados por injeção de pós. Para tanto, foram revistos os principais aspectos relacionados à produção de componentes por moldagem de pós por injeção e as técnicas de extração de ligantes atualmente em uso, bem como alguns fundamentos das descargas luminescentes em regime anormal.

Estudou-se o comportamento da descarga elétrica anormal na decomposição dos ligantes em amostras de Fe-2%Ni e ABNT 316L, em diversas misturas gasosas (H_2 , $N_2+10\%H_2$, O_2 e ar atmosférico). Organizou-se uma sistemática de estudo de alguns parâmetros chave do processo como perda de massa, curvas de operação do reator, análise da porosidade das amostras e teor de carbono para o gás Hidrogênio, em pressões em torno de 220 Pa (1,65 Torr) com temperaturas que variaram de 250 a 400°C. Avaliou-se a extração nas configurações catódica e anódica. A pré sinterização das amostras foi realizada a 920°C, durante 20 minutos num plasma de $Ar+20\%H_2$, em configuração catódica.

A caracterização das amostras e da matéria prima envolveu granulometria em laser, microscopia eletrônica de varredura, análise de carbono por absorção em KOH, calorimetria diferencial de varredura, termogravimetria e porosimetria de intrusão de mercúrio. Na caracterização do processo, empregou-se espectroscopia ótica de emissão.

Constatou-se a viabilidade do processo de extração de ligantes via plasma, com resultados muito positivos, especialmente em baixas temperaturas. O término da extração pode ser detectado através do controle no tempo da banda CH^* (431,0nm). O tempo de extração mostrou-se inferior inclusive aos observados nos ensaios de termogravimetria.

Abstract

This work constitute an introductory study about the utilization of plasmas in binder removal of powder injected molded components

In this work we make a review about powder injection molding and debinding techniques, as well as the abnormal glow discharge fundamentals.

The behavior of abnormal glow discharge was investigate in the treatment of injection molded samples with polymeric binders and the gas composition effect in the samples and in the equipment. We organize a experimental procedure to evaluate some process key features, like mass loss, operation curves, porosity and carbon content. In this experiments we use a 220 Pa (1,65 Torr) pressure H_2 plasma. The temperature vary between 250 and 400°C. The samples were plasma pre-sintered at 920°C, 20 minutes in a Ar+20% H_2 gas mixture.

The samples and the raw materials was analyzed with laser granulometry, scanning electron microscopy, carbon analysis, differential scanning calorimetry, thermogravimetry and mercury intrusion porosimetry. In process characterization we used optical spectroscopy.

We conclude that plasma debinding is a feasible process, with very good results. The end point detection in extraction can be made monitored by CH^* (431,0nm) band. Extraction times in plasma reactor provides smaller times than conventional furnace with the same pressure and temperature conditions.

Introdução

A Moldagem de Pós por Injeção é uma tecnologia de fabricação de componentes que vem ocupando um papel cada vez mais importante como rota de processamento de materiais particulados. Os principais atrativos do processo são alta produtividade, obtenção de geometrias complexas e propriedades desejáveis dos metais e cerâmicas. Entretanto a etapa de extração dos ligantes (debinding, elimination du liant, entbinden, remocion de ligante) é um processo delicado. A composição do ligante e o método de extração são as principais diferenças entre a maioria das patentes sobre o processo. Neste trabalho, a viabilidade de um novo método de remoção de ligante, através de uma descarga elétrica luminescente em regime anormal foi investigada.

O uso da tecnologia de plasmas frios aplicada ao processamento de materiais vêm mostrando um crescimento considerável nas últimas décadas. A cada dia surgem novas aplicações, graças às características físico-químicas peculiares do plasma. Esta combinação de efeitos é utilizada para produzir materiais com propriedades superiores ou não usuais. A possibilidade de aliar a oferta de espécies ativas criadas no plasma com o aquecimento do componente (e portanto a incorporação do ciclo de extração ao de sinterização) atraíram a atenção para a extração dos ligantes.

O Grupo de Plasma do Laboratório de Materiais (LABMAT) pesquisa a aplicação de plasmas pouco ionizados no processamento de materiais a desde 1990. Nitretação, deposição de filmes finos, estudos fundamentais sobre descargas elétricas e sinterização por plasma são alguns dos temas desenvolvidos pelo grupo. O presente trabalho explora uma nova possibilidade de estudo dentro desta linha de pesquisa.

Neste trabalho, procurou-se responder às seguintes indagações:

1. É possível retirar os ligantes utilizados em MPI utilizando uma descarga luminescente anormal?

2. Uma vez que seja possível, a extração é mais eficiente que os processos atualmente utilizados?
3. O processo pode ser monitorado de alguma forma?

A busca destas respostas é o objetivo da presente dissertação. Para tal, dividi-se o presente documento em 6 partes, quais sejam:

1. Apresenta-se o processo de moldagem por injeção, descrevendo de maneira sucinta as principais etapas que o compõem
2. Revisa-se as principais tecnologias de extração de ligantes em Moldagem de Pós por Injeção (MPI)
3. Aborda-se os conceitos fundamentais de plasma e as potencialidades do mesmo em promover uma eficiente extração do ligante
4. Descreve-se as instalações experimentais e as amostras utilizadas
5. Apresenta-se os resultados obtidos e as discussões
6. Mostra-se as conclusões e levantamos algumas possibilidades para estudos futuros

O objetivo deste trabalho não é esgotar possibilidades mas sim estudar, em caráter introdutório, a nova técnica de extração de ligantes em plasma. A busca de métodos para o estudo e a caracterização deste novo processo foram os principais desafios a serem vencidos, já que não existe metodologia para o acompanhamento e avaliação desta tecnologia. Espera-se que este trabalho sirva como auxílio nesta nova e interessante área de aplicação.

O Processo de Moldagem de Pós por Injeção

2.1 – Introdução

A moldagem por injeção é um dos processos mais utilizados para a conformação de termoplásticos. Cerca de um sexto da produção mundial de plásticos é processada através desta técnica. O processo consiste em forçar uma carga de material plástico aquecido através de um bocal até um molde frio. No molde, o material adquire a geometria das cavidades ali existentes. O material frio, granulado ou em pó é aquecido até amolecer ou “plastificar” para ser injetado sob pressão no molde frio, de onde posteriormente é extraído[1].

A Moldagem de Pós por Injeção (MPI), dentro de Materiais Particulados e Metalurgia do Pó (M/P), é uma das técnicas de conformação de pós onde a forma do componente é mantida, antes da sinterização, por um veículo que confere ao pó transporte e manutenção da geometria. Este agente ligante não faz parte da composição final do componente, a não ser como impureza.

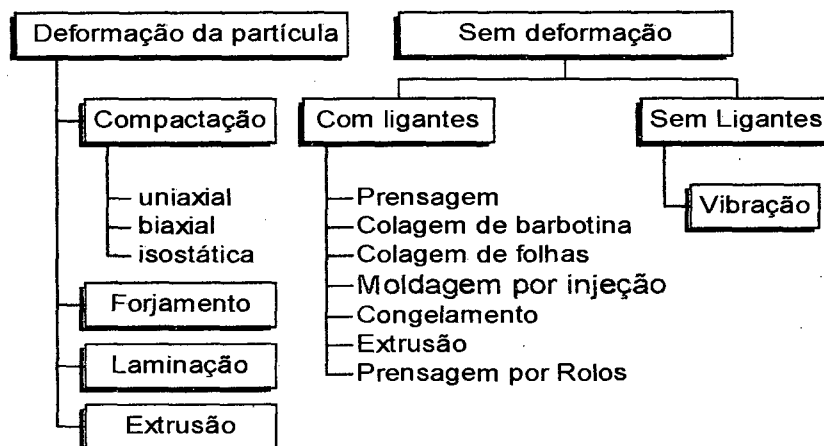


Figura 1 - Técnicas para conformação de pós

A possibilidade de conformação de componentes com geometria complexa, em grandes lotes e com materiais de alto desempenho são os principais atrativos da MPI. O tamanho de partícula pequeno e a característica hidrostática da moldagem por injeção permitem a obtenção de peças com densidade próxima aos valores teóricos. A retração durante a sinterização é uniforme, devido a ausência de gradientes de densificação. Com isso, obtém-se uma variação dimensional entre 0,3 e 0,4%[2] Experimentos em condições de produção forneceram 0,48%[22]. A moldagem por injeção não compete diretamente com a compactação em matriz. Ela surge para complementar outros processos de fabricação, como a usinagem, a fundição em cera perdida (microfusão) e a própria compactação em matriz fechada (Figura 2).

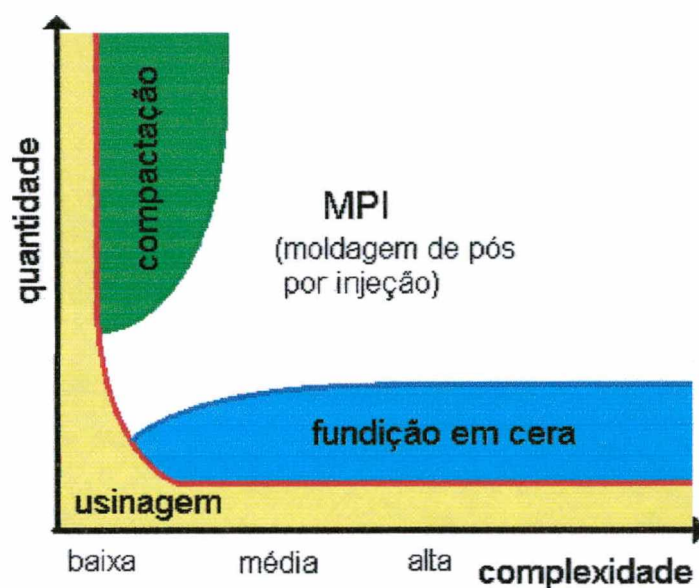


Figura 2 – Campo de aplicação da MPI[9]

O processo concorrente mais próximo para metais é a microfusão. Uma comparação entre algumas tolerâncias para os dois processos é apresentada na Tabela I [12].

Tabela I – Comparação entre microfusão e MPI em termos de flexibilidade geométrica.

Propriedade	Microfusão	MPI
Diâmetro mínimo	2mm	0.4mm
Profundidade máxima de um furo cego de $\phi=2\text{mm}$	2mm	20mm
Espessura mínima de parede	2mm	<1mm
Espessura máxima de parede	ilimitada	5mm
Tolerância em 14mm.	+/- 0.2mm	+/-0.06mm
Rugosidade Superficial Ra	5 μm	4 μm

A história da MPI começa na década de 1920. Karl Schwartzwalder, citado por German [2] reporta a utilização do processo na fabricação de velas de ignição. Nos anos 40 a MPI foi utilizada como rota de fabricação de componentes especiais para a então nascente indústria nuclear. O processo, entretanto, não assumiu importância econômica a não ser a partir de 1979, quando os primeiros componentes metálicos fabricados por este método alcançaram sucesso comercial. A partir daí [3] o processo evoluiu significativamente, gerando inúmeras variantes que combinam os diferentes pós, ligantes, tecnologia de injeção e rotas de extração/sinterização utilizadas atualmente. A variedade de componentes que podem ser obtidos através deste processo é enorme. Como exemplo, na Figura 3, visualiza-se alguns componentes produzidos com muitas vantagens através da MPI. Nenhum destes componentes poderia ser produzido por compactação uniaxial e a peça “c” não poderia ser confeccionada pelo processo concorrente (microfusão).

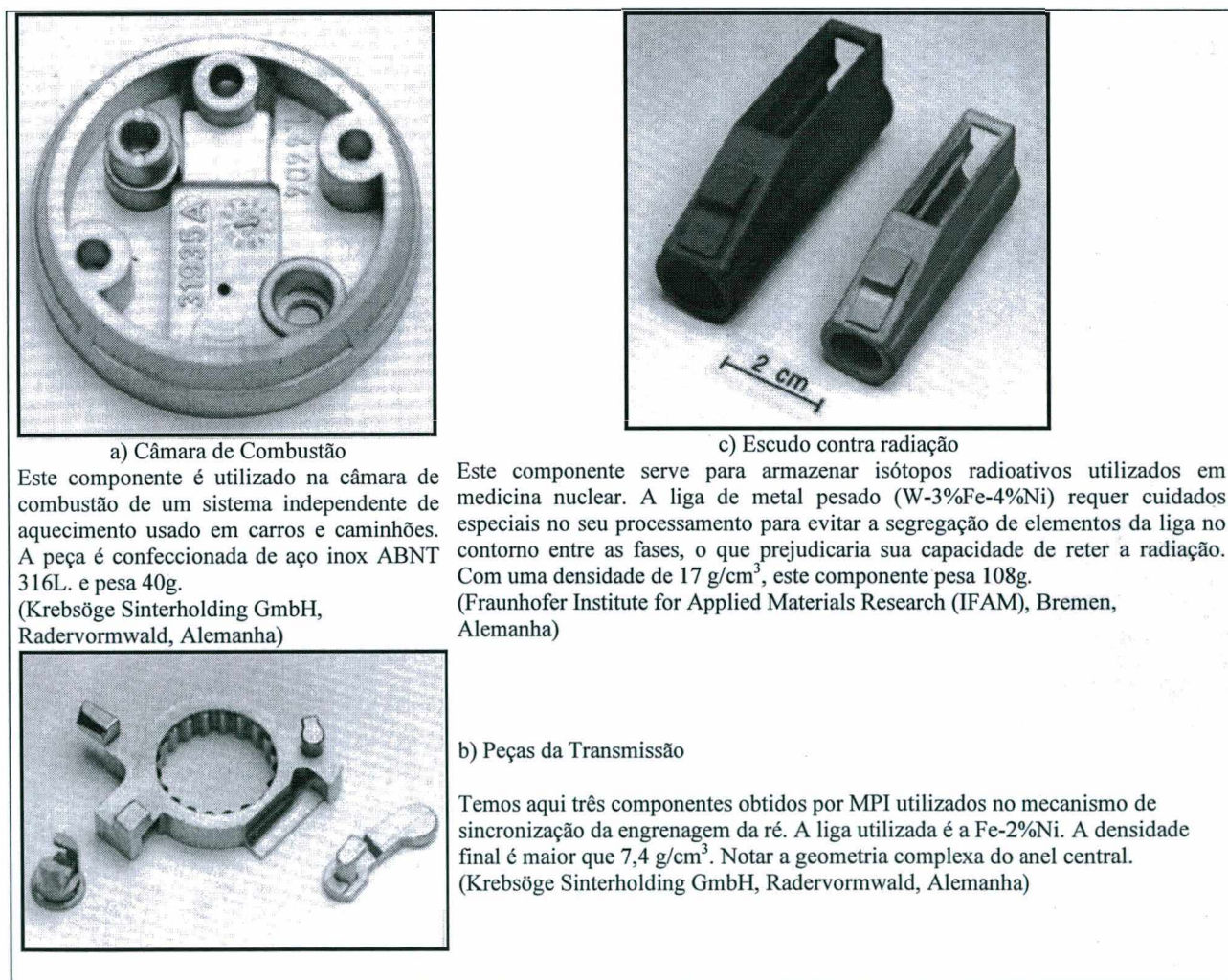


Figura 3 – Peças produzidas via MPI. [12]

A importância econômica da MPI vêm crescendo nos últimos anos. As pesquisas sobre o processo nos últimos 10 anos ampliaram consideravelmente a gama de materiais e componentes que podem ser produzidos por MPI. German e Cornwall [4] citam como sendo de 400 milhões de dólares o mercado atual de componentes fabricados por MPI, com uma taxa de crescimento de 22% ao ano. As projeções feitas até o ano 2010 indicam um mercado potencial de 2,1 bilhões de dólares, conforme pode ser visto na Figura 4.

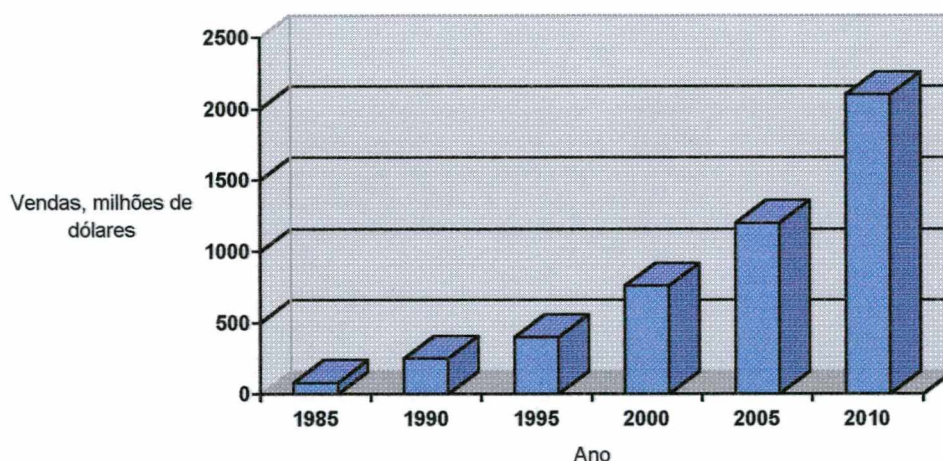


Figura 4 - Projeção das vendas de componentes produzidos via MPI [4]

O processo inicia-se com a seleção de pós e ligantes. O tamanho médio e a forma dos pós utilizados em MPI devem ser adequados para promover uma boa densificação e facilitar o escoamento da massa de injeção. Por isso quase sempre o tamanho de partícula médio está abaixo de 20 μm com geometria próxima a esférica. Os ligantes são misturas termoplásticas compostas por ceras, parafinas, polímeros, óleos e surfactantes [2,3,5]. O pó e o ligante são misturados até atingirem homogeneidade total. Depois, a mistura é granulada para alimentar a injetora. Na injeção, o material granulado é aquecido e, através de um pistão ou parafuso, é forçado para entrar na matriz. A mistura deve preencher o molde sem segregações e vazios. Após a moldagem, a carga orgânica adicionada torna-se dispensável, sendo necessária sua extração. A estrutura porosa resultante, já com a geometria final desejada, é então sinterizada. O componente final tem então a forma e a precisão dimensional de um plástico injetado mas é capaz de uma performance em serviço inalcançável pelos polímeros. Uma visão geral e esquemática do processo pode ser visualizada na Figura 5.

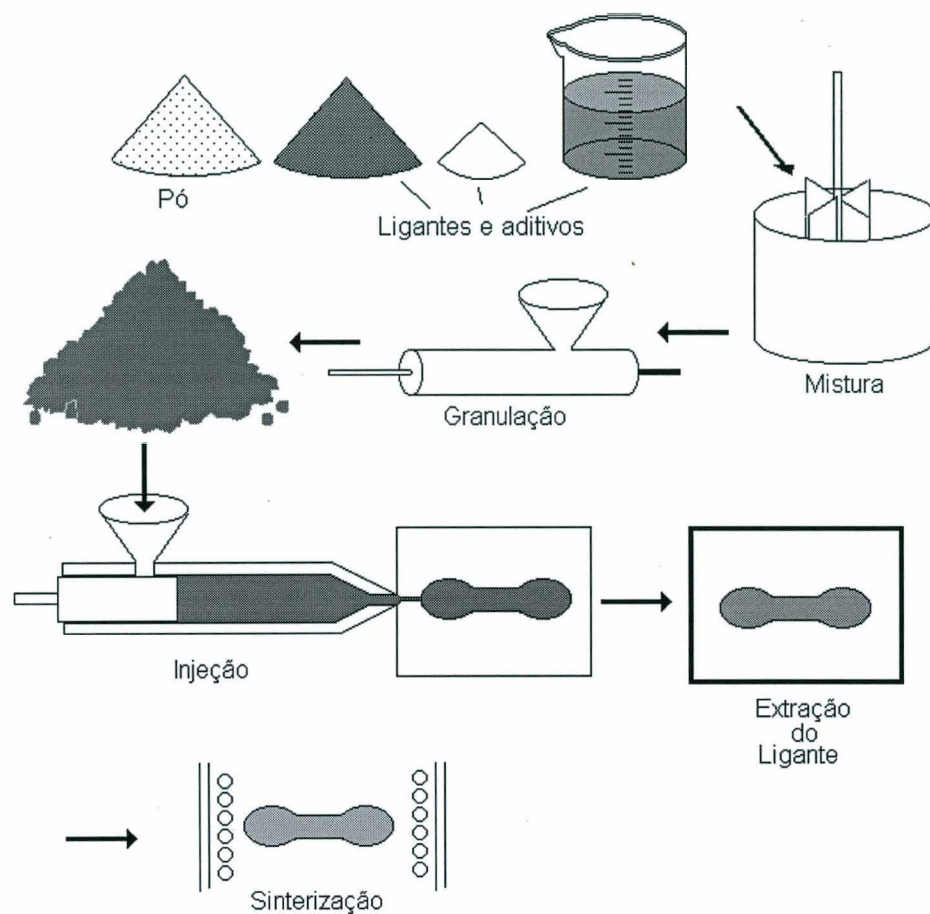


Figura 5 - Fluxograma do processo de Moldagem de Pós por Injeção (MPI)

A seguir, descrevemos de maneira sucinta as etapas principais do processo de Moldagem de Pós por Injeção.

2.2 – Seleção

Na seleção de pós e ligantes para MPI, é dada atenção especial à capacidade da mistura se comportar de maneira coletiva durante a etapa de injeção. O escoamento da massa de injeção deve preencher com facilidade as cavidades do molde sem segregações ou aglomerações. Durante a extração, ao contrário, cada componente do ligante deve apresentar um comportamento independente, de modo que possam ser retirados em múltiplas etapas, deixando um mínimo de resíduo e sem alterar as propriedades químicas e físicas do pó. Para alcançar este objetivo, a maioria dos sistemas utilizados combinam os componentes a seguir descritos.

2.2.1 - Pós

Os pós utilizados em MPI possuem, como já citado, um tamanho de partícula pequeno quando comparado aos pós freqüentemente empregados na compactação em matriz. Isto não só facilita o escoamento como promove uma maior densificação na sinterização. A geometria esférica colabora na diminuição da viscosidade e no aumento do empacotamento, possibilitando um conteúdo em sólidos maior na mistura [2]. Entretanto, a retenção de forma do compactado fica prejudicada com partículas esféricas, de modo que uma certa fração de partículas irregulares possa se utilizada para aumentar a resistência a verde. Uma distribuição larga de tamanho de partícula possibilita um maior conteúdo em sólidos para a mistura, além de permitir a utilização de pós mais baratos. A heterogeneidade microestrutural e a maior possibilidade de segregação são desvantagens da distribuição larga.

Uma ampla variedade de técnicas para produção de pós finos garante que uma vasta gama de materiais possam ser utilizados em MPI. Os principais processos de fabricação de pós para MPI estão ilustrados na Tabela II.

Tabela II – Comparação entre Rotas de Fabricação de Pós para MPI [3]

método	Tamanho, μm	Forma	Materiais	custo
atomização a gás	5 a 40	Esférica	metais, ligas	alto
atomização a água	5 a 40	arredondada, vermiforme	metais, ligas	moderado
atomização centrífuga	25 a 60	Esférica	metais, ligas	moderado a alto
atomização a plasma	2 a 40	Esférica	metais, ligas e cerâmicas	alto
redução de óxidos	1 a 10	de poligonal a arredondada	metais	baixo
decomposição de carbonilas	0,2 a 10	arredondada a pontiaguda	metais	moderado
decomposição química de vapor	0,1 a 2	equiaxial, agulhas	cerâmicas	alto
precipitação	0,1 a 3	Poligonal	metais, compósitos	baixo a moderado
moagem	1 a 40	Angular, irregular	materiais frágeis	moderado
moagem fina	0,1 a 2	Irregular	cerâmicas	moderado
reação	0,2 a 40	de arredondada a esférica	compósitos	alto

É importante que se ressalte que estes pós são de manuseio complexo. Alguns deles apresentam riscos de explosão e efeitos carcinogênicos. Diversos cuidados especiais devem ser tomados durante sua utilização. Maiores informações são fornecidas na referência [12].

2.2.2 - Polímero base

Em quase todas as formulações para MPI adiciona-se um polímero termoplástico para permitir o manuseio do componente. Este é o responsável pela manutenção da geometria (daí sua denominação) da peça injetada até se completar o processo de extração dos ligantes. Para tal, o mesmo deve se manter estável durante as fases iniciais de extração (solvente, térmica ou catalítica) para evitar a distorção do componente em baixas temperaturas. Na Tabela III são apresentados alguns termoplásticos típicos em MPI.

TABELA III – Termoplásticos típicos em MPI

termoplástico	mero	termoplástico	monômero
PE polietileno	$\left[\text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \right]$	PMMA poli(metacrilato de metila)	$\left[\text{H}_2\text{C} - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}} \right]$
PP polipropileno	$\left[\text{H}_2\text{C} - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}} \right]$	PS poliestireno	$\left[\text{H}_2\text{C} - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}}{\text{CH}} \right]$
PVC poli(cloreto de vinila)	$\left[\text{H}_2\text{C} - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{Cl} \end{array}}{\text{CH}} \right]$	PVAC poli(acetato de vinila)	$\left[\text{H}_2\text{C} - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}} \right]$

2.2.3 - Ceras

São os principais componentes dos ligantes usados em MPI. A mistura entre o pó e o polímero fundido possui viscosidade muito alta, dificultando a conformação. À mistura pó-polímero acrescenta-se então um componente que diminua a viscosidade do sistema. Além disso, os polímeros apresentam faixas um tanto estreitas de temperatura de amolecimento e temperatura de degradação, o que gera distorções no compactado. A adição de componentes de baixo peso molecular (ceras), que evaporam em temperaturas menores, homogeneizam a temperatura na peça, permitem uma perda de massa gradual durante o ciclo de extração e deixam uma rede de poros comunicantes que servem como dutos por onde sairão os gases da queima final (termólise) do ligante. Como exemplo de ceras para MPI temos a parafina, cera de abelha, cera de carnaúba, cera de ouricuri entre outras resinas naturais e artificiais.

2.2.4 - Surfactantes (Agentes compatibilizantes)

A superfície dos pós metálicos e cerâmicos possuem caráter polar (carga elétrica negativa), em decorrência da mobilidade dos elétrons na estrutura dos sólidos (metais) e da presença de óxidos (metais e cerâmicos). Os hidrocarbonetos possuem forte característica apolar, o que dificulta a interação entre o pó e o sistema cera-polímero. Adiciona-se então à massa uma substância que possa atuar como agente compatibilizante entre o pó e o ligante. As moléculas destas substâncias possuem uma extremidade polar, que se liga por atração coulombiana à superfície do pó e uma extremidade apolar, que tem afinidade com as ceras e termoplásticos (“semelhante dissolve semelhante”). Na Figura 6 são apresentados alguns exemplos destas substâncias.

Pode-se notar nas moléculas ilustradas na Figura 6 que todas possuem uma extremidade com polaridade positiva (Na^+ e H^+) e outra extremidade apolar. Esta última é compatível com as ceras e os polímeros, podendo até formar soluções sólidas polimérica [7,19]

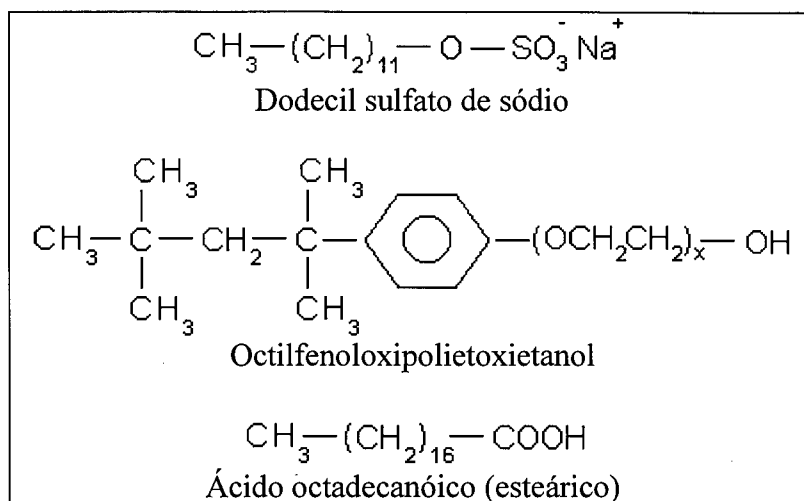


Figura 6- Exemplos de agentes compatibilizantes [5]

2.2.5 - Outros aditivos

Muitas outras substâncias são utilizadas nas formulações para MPI. Alguns destes ingredientes são empregados na conformação de plásticos reforçados, como anti-oxidantes, plastificantes, antibióticos, aditivos de mistura, dentre outros. As formulações industriais são, em geral, protegidas por patentes. Por isso muitas das substâncias adicionadas à massa de injeção são conhecidas apenas por sua designação comercial.

2.3 - Mistura

Na etapa de mistura os “ingredientes” selecionados são transformados numa massa homogênea que será injetada no molde. A qualidade da mistura é de importância fundamental em MPI, já que qualquer deficiência nesta etapa não poderá ser corrigida nos passos subseqüentes do processo. Os objetivos a serem alcançados na etapa de mistura são; cobrir as partículas do pó com o ligante, quebrar aglomerados e proporcionar uma distribuição uniforme de ligante e de tamanho de partícula na massa de injeção [2]. Para tanto, são utilizados misturadores de alta taxa de cisalhamento, com por exemplo extrusoras de rosca simples e dupla, misturadores de came duplo e duplo planetário [2,3,5] Somente algumas formulações com ligantes termofixos podem ser misturadas sem aquecimento. Geralmente a mistura é assistida por calor e realizada sob atmosfera protetora, para evitar a oxidação dos pós e a degradação das ceras e polímeros.

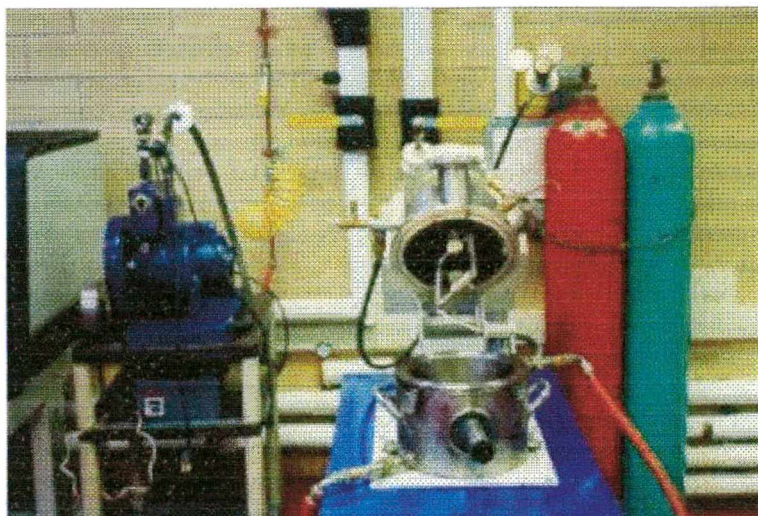


Figura 7 - Misturador de laboratório com atmosfera protetora [13]

O procedimento usual de mistura é adicionar o ingrediente de maior temperatura de fusão. Progressivamente, adicionam-se os componentes mais voláteis, com a diminuição da temperatura da mistura para evitar a degradação e a evaporação dos componentes. Finalmente adiciona-se o pó lentamente. Isto é necessário para evitar o resfriamento muito rápido da mistura (a condutividade e a capacidade térmica do pó quase sempre são maiores que as do ligante) e o aumento abrupto de viscosidade, que podem danificar o equipamento. O ideal para o processo é que a viscosidade durante a injeção esteja abaixo de 10^3 Pa.s [3]. A fração volumétrica do ligante geralmente varia de 15 a 50% [8], sendo 40% um valor típico. O controle do processo é realizado pelo torque de mistura e uma correta formulação da massa, já que a densidade da mistura não deve variar mais que 0,5% [2] do valor para ela estabelecido. Quando a viscosidade da mistura estabiliza, os pós e ligantes já estarão desaglomerados e a massa pronta para a granulação.

2.4 - Granulação

A massa que sai dos misturador deve ser cominuída para poder alimentar a injetora. Este procedimento já é usual na injeção de termoplásticos, de forma que os mesmos equipamentos utilizados na indústria de plásticos (picadores, extrusoras, granuladores, moinho de facas e pelletizadores) podem ser empregados.

A possibilidade de poder granular a massa de injeção é uma das mais atraentes características do processo. Os canais de alimentação e o refugo da injetora podem retornar ao estágio de granulação, fazendo com que o aproveitamento da matéria prima

em MPI seja próximo de 100%. Isto é particularmente interessante quando se pensa no custo elevados dos pós finos utilizados em moldagem por injeção. A massa de injeção granulada também pode ser armazenada e transportada de maneira muito simples inclusive possibilitando sua comercialização sob encomenda[9]. Na Figura 8 vemos as matérias primas para a confecção da massa de injeção e os grânulos que irão alimentar a injetora.



Figura 8 – Ingredientes e massa granulada

2.5 Injeção

Uma vez granulada, a massa é encaminhada à unidade de injeção. Esta é basicamente idêntica ao modelo utilizado para a injeção de termoplásticos. Algumas, entretanto, recebem um tratamento superficial nas partes em contato com a massa, para a prevenção do desgaste, já que o elevado conteúdo em sólidos aumenta a abrasividade da mistura. Diversos tipos de injetoras [1,8] podem ser utilizadas para conformar componentes por MPI. Na Figura 9 temos a representação esquemática do modelo mais usual de injetora em MPI, a injetora de parafuso. A massa de injeção granulada é alimentada na tremonha, de onde, através do movimento do fuso, é encaminhada às regiões mais aquecidas do cilindro de plastificação. A massa torna-se então fluida e é forçada para dentro do molde frio pelo avanço do parafuso. Uma vez nas cavidades do molde, a massa resfria e enrijece, retendo a geometria ali existente. Ao final do ciclo, o molde é aberto e a peça é ejetada. Apesar da aparente simplicidade, o processo está sujeito a muitas variáveis. A viscosidade da massa é função da temperatura e da taxa de cisalhamento. Durante a injeção existe a possibilidade de segregação entre o pó e o

ligante, gerando defeitos. As regiões que esfriam mais rápidos que outras geram tensões no injetado que podem causar trincas e empenamentos.

Alguns valores típicos para MPI; ciclo de moldagem de 5 a 60 s, tipicamente 20. A taxa de preenchimento do molde de $1,5 \text{ cm}^3/\text{s}$, a pressão pode chegar a 140 MPa e a temperatura de moldagem varia de 50 a 200°C , dependendo do ligante. A taxa de cisalhamento chega a alcançar 10^7 s^{-1} junto às restrições de fluxo.

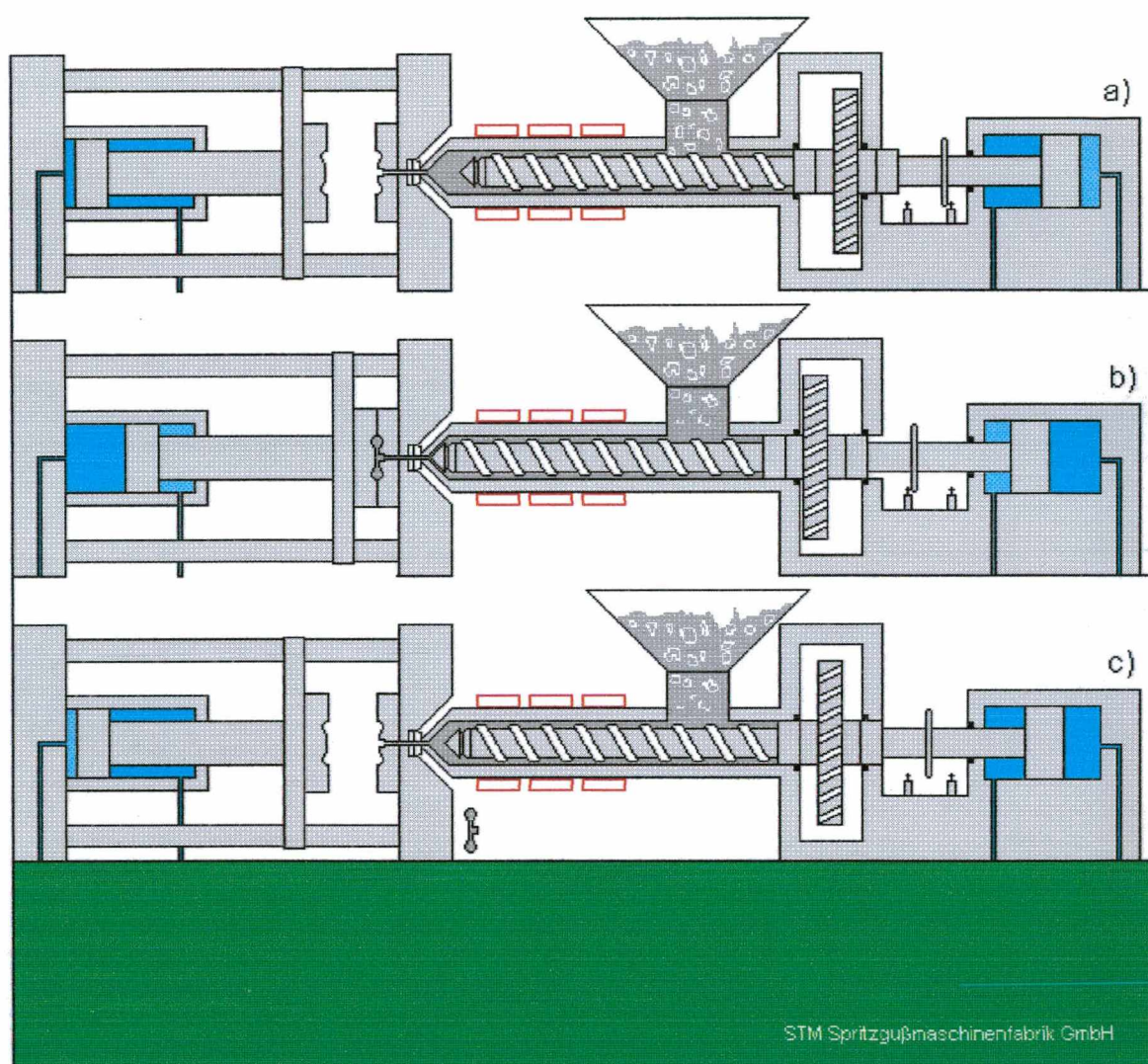


Figura 9 - Representação esquemática do ciclo de moldagem de uma injetora de parafuso; a) carregamento; b) fechamento do molde e injeção; c) abertura do molde e extração do injetado.

2.6 - Extração

Após a moldagem o ligante torna-se uma substância indesejável no componente. A retirada do ligante é a etapa mais complexa e demorada do processo[2,3,6,7,8]. Extrair os ingredientes do ligante sem rompê-lo e preservar a integridade da rede porosa

que se forma com sua saída é um processo extremamente delicado, que é melhor executado em múltiplas etapas[3]. Quando a extração não é realizada cuidadosamente surgem diversos tipos de defeitos no componente, já que este se vale apenas da fricção entre as partículas para manter intacta sua geometria.

Após a injeção o ligante está sólido. Para ser extraído do componente, deverá estar fluído(líquido, vapor ou gás) de modo que possa sair pelo único caminho possível; a superfície do injetado. Todos os métodos utilizados para extrair os ligantes utilizados em MPI possuem em comum estas premissas: mudança de fase para o ligante e garantia de caminho livre para a fase fluída gerada até a superfície do componente de onde deverá ser eliminada. O método de extração deverá conter um mecanismo de extração físico-químico (que promova mudança de fase, a dissociação ou a decomposição do ligante) e um modo de transporte, que arraste os produtos gerados na extração para longe do componente.

A extração dos ligantes em forno (extração térmica) é o método mais antigo para a remoção de ligantes. Devido aos longos tempos (até 18 dias) necessários para a extração, foram introduzidos novos métodos que permitem completar a extração em até 2 horas, dependendo do tamanho do componente. Sempre, entretanto, a eliminação total do ligante só será realizada junto ao ciclo de sinterização. Uma revisão mais pormenorizada dos processos de extração de ligantes e os mecanismos pelos quais os ligantes são removidos em cada um desses processos será apresentada no capítulo 3.

2.7 - Sinterização

Como já exposto, após a remoção completa do ligante o único mecanismo que possibilita ao compactado reter sua forma é o atrito entre as partículas do pó (fricção interparticular). Para atingir a resistência mecânica compatível com o desempenho ou para desenvolver as propriedades necessárias para a aplicação, o componente passa pela etapa de sinterização. A sinterização é um processo de transferência de massa termicamente ativado capaz de unir partículas sólidas que estejam em contato. A força motriz para o processo é o excesso de energia superficial das partículas. Os principais mecanismos que possibilitam o transporte de matéria entre as partículas são o escoamento (plástico ou viscoso), evaporação e recondensação e difusão atômica (superficial, volumétrica e em contorno de grão). Nos sistemas com mais de um componente, o gradiente de potencial químico surge como mecanismo adicional de

difusão. Existe uma extensa bibliografia sobre o assunto. Para o objetivo deste trabalho, entretanto, alguns aspectos da sinterização merecem uma menção especial.

A sinterização é o resultado da mobilidade atômica estimulada pela temperatura. O excesso de energia livre que causa a formação dos pescoços entre as partículas só consegue estabelecer a continuidade de matéria no componente caso os fatores concorrentes possam ser eliminados ou pelo menos minimizados. Para metais a presença de uma atmosfera protetora (reduzora ou neutra) impede a formação dos óxidos e/ou reduz os óxidos que se formam na superfície das partículas e dificultam a sinterização. A atmosfera de sinterização (fluxo e composição) deve também assegurar que os resíduos do ligante sejam eliminados antes da densificação final, enquanto o componente ainda apresenta uma rede de poros comunicantes. Estes canais são necessários para que os produtos formados pela termólise dos polímeros difundam para o meio externo[17]. Caso contrário, a contaminação do compactado é inevitável, prejudicando o seu desempenho em serviço.

A sinterização por plasma é uma nova e atraente tecnologia para o processamento de materiais particulados desenvolvida no LABMAT (Laboratório de Materiais) da Universidade Federal de Santa Catarina [15]. O ambiente de processamento é um reator de plasma. O processo já se mostrou bem confiável em escala laboratorial e está sendo implantado em escala piloto [18] no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina. A interação entre o trabalho desta dissertação com o estudo da sinterização por plasma é essencial para o sucesso do novo processo de extração em plasma. Uma visão mais detalhada da sinterização em plasma será revisada no capítulo 3.

2.8 - Operações complementares

Raramente os componentes obtidos via MPI necessitam de operações complementares após a sinterização [2]. Como a retração é muito alta, algumas dimensões podem necessitar de calibração. Ajustes em furos, roscas e rebarbações também são usuais. Tratamentos térmicos e superficiais (cimentação, nitretação, cromagem) são às vezes necessários para incrementar a resistência ao desgaste do componente.

Técnicas de Extração de Ligantes

3.1 - Conceitos básicos

Após a moldagem, as atenções se voltam para a extração de ligantes. Antes de atingir sua densidade final na sinterização, os aditivos adicionados ao pó que permitiram uma mistura homogênea e o escoamento viscoso devem ser removidos, para que não causem distorção, trincamento e contaminação do componente. A extração se dará através de mecanismos físico-químicos, que proporcionarão ao ligante decomposição e/ou mudança de fase e um meio de transporte para sua saída desde o interior do componente até o meio externo.

O calor é uma das principais ferramentas para a extração de ligantes, e todos os processos de remoção elevam a temperatura do componente para causar a mudança de fase ou degradação. Isto permitirá que o ligante, até aqui intimamente ligado à estrutura porosa torne-se fluído (líquido ou gasoso) e possa deixar o componente sem afetar o delicado arranjo das partículas. Sem o ligante apenas o atrito entre as partículas suporta as tensões causadas pelo escoamento dos líquidos e gases no componente. Por isso a extração deve ser realizada de maneira lenta e gradual, preferencialmente extraindo os ingredientes do ligante em múltiplas etapas. Isso se traduz, na prática, em ciclos de aquecimento muito lentos, de até 1°C/hora.

As ferramentas químicas para a extração baseiam-se na solubilização de alguns dos componentes do ligante, para que o mesmo possa escoar para fora do injetado. Também podem ser promovidas reações que degradem o ligante, permitindo sua extração gradual. Geralmente estes métodos necessitam que o ligante remanescente (não solubilizado ou reagido) seja termolísado (degradado termicamente). Esta termólise é incorporada ao ciclo de pré sinterização.

Os meios de transporte para arrastar o ligante e seus produtos de degradação devem ser também fornecidos pela técnica de extração. Fluxos de gás, vapores

condensados, imersão em banhos com agitação são algumas das formas de garantir que o ligante extraído não contamine o componente injetado.

As práticas iniciais de extração baseavam-se exclusivamente na degradação térmica e necessitavam de até 300 horas para uma completa remoção do ligante. Hoje já existem técnicas que extraem o ligante em 2 horas. O entendimento científico sobre o processo de extração evolui muito e as pesquisas nesta área só não são mais intensas por causa da propriedade industrial da maioria das formulações em uso na produção.

As principais técnicas atualmente em uso estão mostradas na Figura 10. Além dos métodos em produção, abordaremos duas tecnologias bastante promissoras, a extração supercrítica e a extração por plasma.

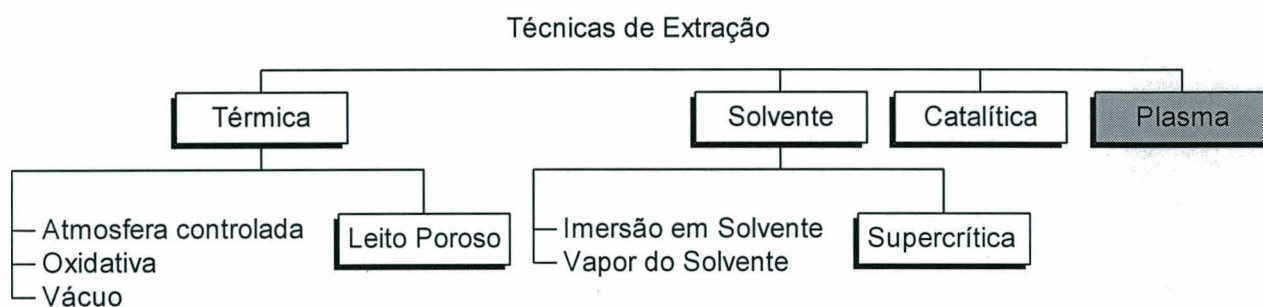


Figura 10 - Organograma das técnicas de extração

3.2 - Técnicas de extração

Os métodos de extração de ligantes mais utilizados estão representados no diagrama da Figura 11. Podemos notar a grande utilização da via térmica de extração. As principais razões para este fato são o custo das instalações, a facilidade de operação e a experiência acumulada com o processamento de um grande número de componentes com várias formulações. O método com solventes também é amplamente empregado, devido aos tempos de extração menores que os ciclos puramente térmicos.

Todos estes métodos envolvem a queima do polímero base em sua etapa final. Por isso, ao abordar-se com mais atenção cada uma das técnicas de extração, inicia-se com a extração térmica.

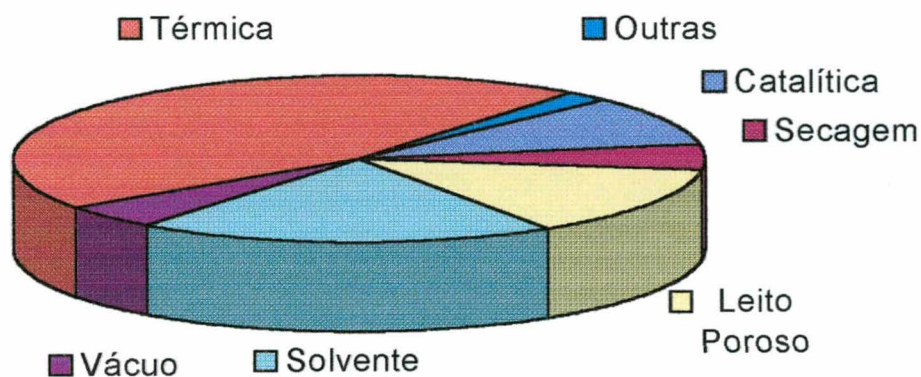


Figura 11 - Técnicas de extração mais utilizadas[15]

3.2.1 - Extração térmica

As técnicas de extração térmica foram as primeiras empregadas em MPI. O calor causa evaporação, degradação ou extração do ligante na forma líquida, através de um leito poroso em contato com o componente. A extração térmica pode ser realizada em pressão ambiente ou sob vácuo. A principal diferença entre os dois métodos é o modelamento matemático da extração, em função principalmente do livre caminho médio das moléculas do vapor do ligante. No decorrer desta revisão, abordaremos com mais atenção este assunto.

A termólise do ligante depende fortemente de sua composição, da atmosfera, do fluxo em torno do componente e dos poros presentes no compactado. A microestrutura do ligante, os pós e o tamanho, forma e distribuição de tamanho dos poros também influenciam a remoção. As mudanças físicas e químicas que ocorrem durante a termólise estão apresentadas na Tabela IV.

Tabela IV Alterações físicas e químicas durante a termólise[5]

Reações químicas	decomposição despolimerização carbonização oxidação
Mudanças físicas	fusão/amolecimento (sólido-líquido) sublimação (sólido-gás) evaporação (líquido-gás)
Interface de reação	externa interna: deslocamento uniforme deslocamento não-uniforme
Transporte	difusão gasosa escoamento gasoso escoamento de líquido

A extração térmica, quando mal conduzida, gera defeitos no componente que inviabilizam sua utilização. Evans, citado por Brumati [8] reuniu os principais defeitos que ocorrem durante um ciclo de extração térmica de ligantes em compactados cerâmicos. Estes podem ser visualizado na Tabela V. Usando os dados desta tabela é possível correlacionar o tipo de defeito com o avanço do ciclo de aquecimento, permitindo assim agir na sua correção e prevenção.

Tabela V – Defeitos gerados no processo de extração [8]

Defeitos anteriores ao amolecimento do ligante	Defeitos surgidos após o amolecimento do ligante	Defeitos surgidos nos estágios finais da remoção
<ul style="list-style-type: none">▪ Deformação causada pela relaxação das tensões residuais.▪ Trincas.	<ul style="list-style-type: none">▪ Inchamento▪ Deformação pelo peso próprio	<ul style="list-style-type: none">▪ Trincas causadas por degradação térmica dos ligantes▪ Trincas causadas por extração não homogênea▪ Escamação

3.2.1.1 Extração em atmosfera oxidante

As práticas iniciais de extração de ligantes baseavam-se na degradação térmica (termólise) do ligante num ambiente oxidante, geralmente ao ar[2]. O componentes de baixo peso molecular (ceras) são extraídos em um ciclo de aquecimento lento em um forno de circulação forçada de ar até temperaturas da ordem de 200°C. Esta temperatura está abaixo da temperatura de fusão do polímero principal, responsável pela manutenção

da forma da peça. O processo geralmente se estende por até 60 horas. Um aquecimento lento e uniforme permite a oxidação controlada do ligante, durante a qual até 40% do mesmo é retirado. Os óxidos formados criam uma forte ligação entre as partículas permitindo o manuseio do componente sem problemas. Num segundo estágio, o componente é aquecido numa atmosfera neutra ou redutora (argônio, nitrogênio, hidrogênio) para a decomposição térmica do ligante remanescente. Os óxidos formados durante o primeiro estágio da extração devem ser removidos em atmosfera redutora antes da sinterização final. Os principais defeitos são remoção desigual, que causam tensões e empenamento e a possibilidade de reações exotérmicas (combustão do ligante).

3.2.1.2 Extração em atmosfera neutra ou redutora

Muitos produtos da metalurgia do pó não podem ser aquecidos em uma atmosfera oxidante. Um exemplo clássico é o aço inoxidável, devido à migração do cromo do contorno das partículas para formar o óxido de cromo. Este óxido é muito estável e impede a sinterização do compactado. Para estes materiais, todo o ciclo de extração deve ser realizado em uma atmosfera inerte ou redutora. Normalmente são usadas misturas contendo Ar, N₂ e H₂. O controle do percentual de carbono residual no componente também pode ser realizado através da atmosfera de extração.

3.2.1.3 Extração em vácuo

Nos sistemas de extração a baixa pressão, uma bomba de vácuo é utilizada para coletar continuamente os vapores gerados na câmara de processamento. A sublimação do ligante só é possível quando o mesmo é constituído por pequenas moléculas com a água (gelo). Abaixo da temperatura de fusão da água a taxa de sublimação é lenta, mas é possível remover o ligante sem romper a estrutura solidificada. Para a água, a sublimação é realizada de -15 a -20°C, por 4 horas sob vácuo. Para ligantes orgânicos de baixo peso molecular, as temperaturas utilizadas são sensivelmente maiores. Por isso, um termoplástico tem que se adicionar para prover resistência após a fusão das ceras. Para evitar danos aos sistema de vácuo, um “trap” frio é adicionado ao circuito para recolher o ligante evaporado na câmara. Um ciclo típico de produção é ilustrado na Figura 12. Um gás é introduzido na câmara para auxiliar a saída dos vapores do forno.

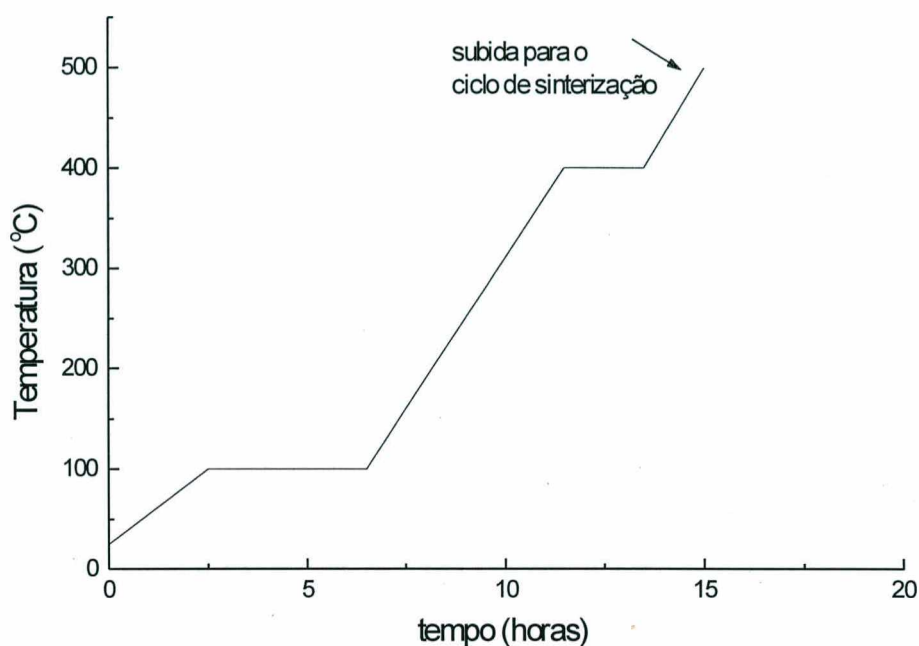


Figura 12 – Ciclo de aquecimento típico para um forno a vácuo [3]

A extração a vácuo é lenta e utiliza um equipamento caro (forno a vácuo). Além disso, o processo permite variações no teor de carbono que não são admitidas para alguns materiais[3,15].

3.2.1.4 Extração em leito poroso (“Wick Debinding”)

Para acelerar a extração dos ligantes de baixo peso molecular e melhorar a retenção de forma do injetado durante a extração, coloca-se o componente num leito de partículas que possibilite o escoamento capilar do ligante para fora do componente. A extração em leito poroso, ou capilar, retira as ceras do componente na forma líquida, diferente dos outros processos de extração térmica nos quais o ligante é removido no estado gasoso. Este é um método de extração muito importante, já que diversos componentes de grandes dimensões em MPI (turbinas, núcleos de projéteis de artilharia, engrenagens especiais, recipientes de isótopos radioativos) são processados em substratos porosos.

A peça, após a injeção, é colocada em um recipiente onde se encontram as partículas que fornecerão o efeito capilar. O recipiente é introduzido em um forno e aquecido até que o ligante derreta e flua para fora da peça. O pó do leito deve ter um tamanho de partícula menor que o pó do componente, para possibilitar a diminuição da

energia de superfície da cera liqüefeita pelo molhamento do pó com menor área superficial. Para o leito, podem ser empregados pós de alumina, grafite, sílica, argila, zircônia, dentre outros. O tamanho de partícula típico fica abaixo de 1 μm . Quanto maior a diferença entre os diâmetros dos pós do leito e da peça, maior será a pressão capilar e a extração se processará mais rapidamente. A pressão capilar P_c , num leito de partículas empacotadas aleatoriamente é dada por,

$$P_c = 10 \cdot \sigma_{lv} \cdot \frac{\cos(\theta)}{D} \quad (1)$$

onde σ_{lv} é a energia superficial entre o ligante e o seu vapor, θ é o ângulo de contato e D é o diâmetro das partículas[10]. O escoamento do ligante ocorre da maneira esquematizada na Figuras 13 e 14.

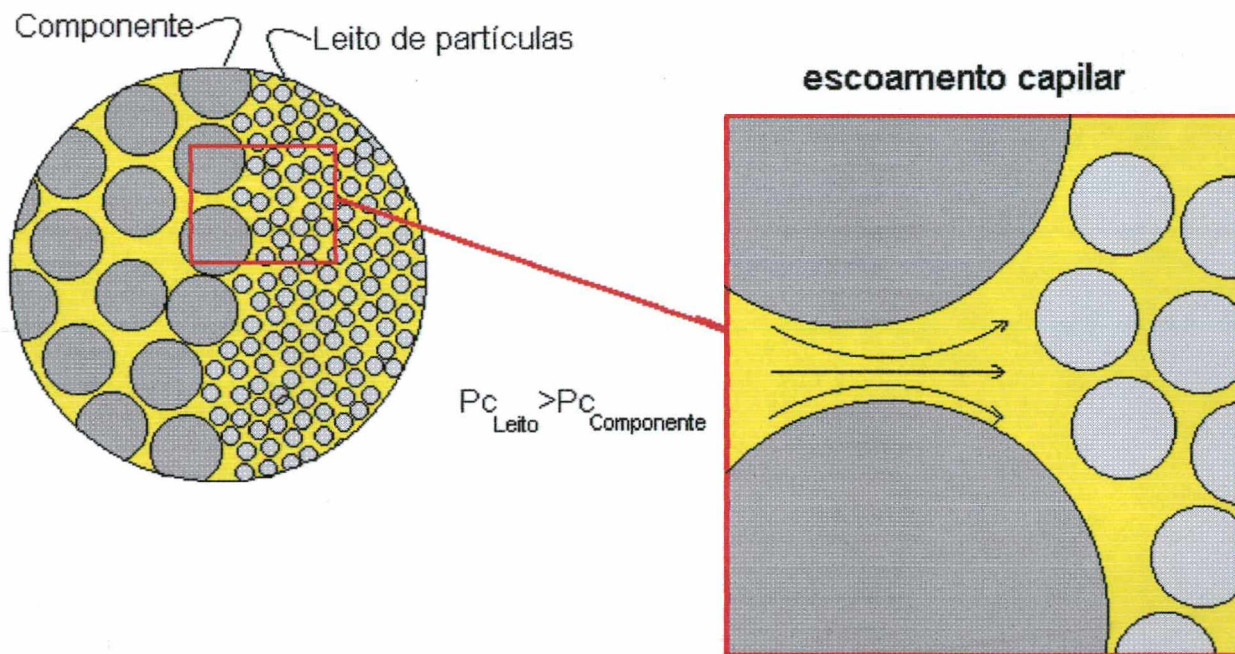


Figura 13 – Escoamento capilar num leito de partícula de tamanhos diferentes

O ligante não pode ser totalmente retirado por extração capilar. A saturação irreduzível faz com que uma certa parcela do ligante não possa escoar do componente poroso para o leito de partículas. Em um empacotamento aleatório, o valor máximo da extração está em torno de 80%, não importa a pressão capilar imposta pelo leito ao líquido (Figura 15) [2,3,20].

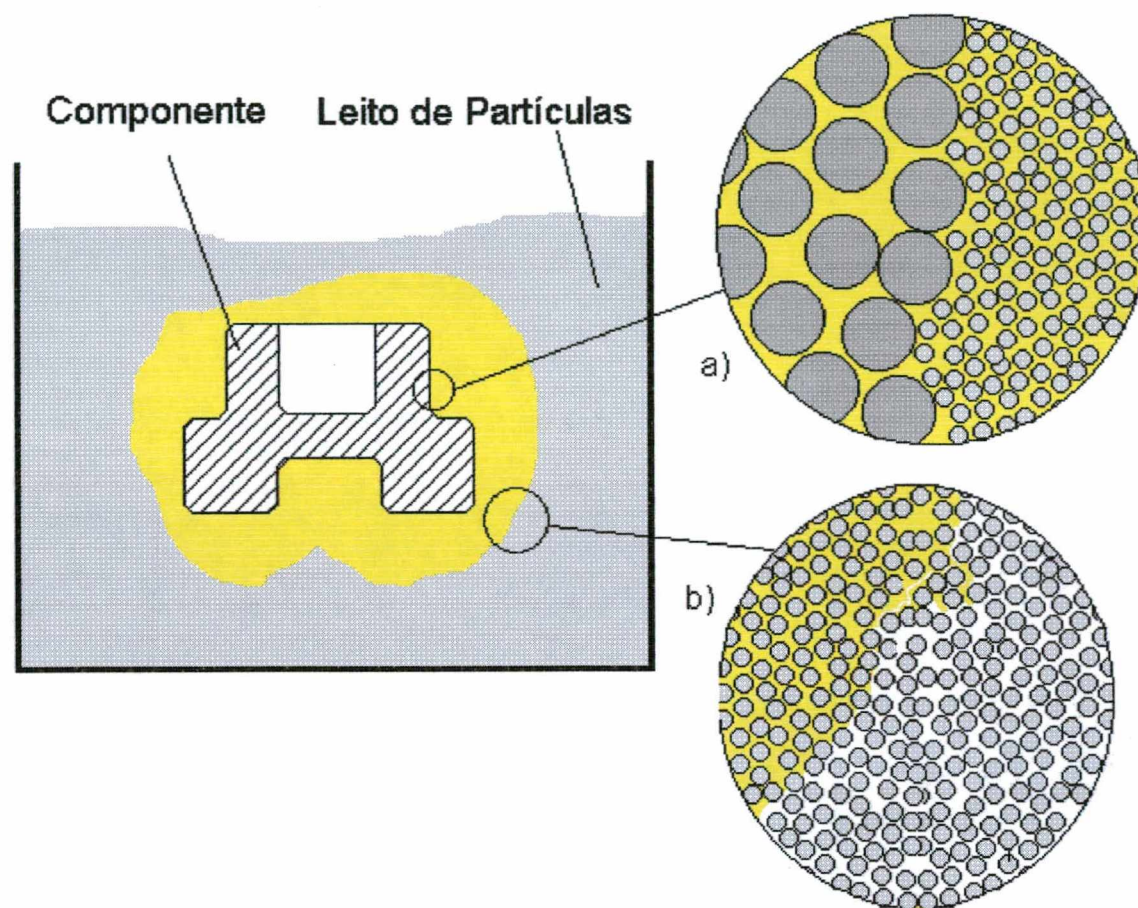


Figura 14 – Extração por efeito capilar num leito poroso. Interface componente/leito a); e interface ligante líquido/leito b)

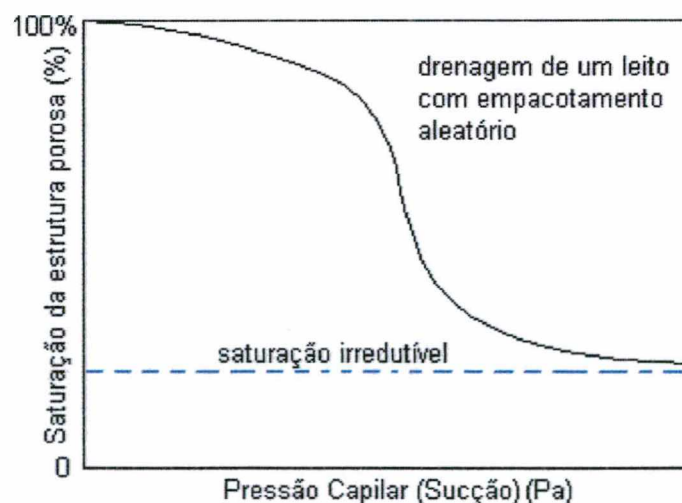


Figura 15 - Pressão capilar *versus* saturação de um arranjo aleatório monomodal de partículas

O método de extração em leito poroso é uma técnica que exige a limpeza do componente após o fim da remoção. Esta limpeza é complicada pela extrema fragilidade do compactado após a extração de uma grande parcela do ligante. As partículas do pó de

extração tendem a ficar aderidas à peça, podendo até penetrar nos poros do injetado. A possibilidade de distorção durante a limpeza também deve ser considerada. A separação da peça do leito também é delicada, já que o leito está impregnado de cera. A reciclagem do pó também é difícil, e o descarte dos resíduos deve ser realizado sob diversos cuidados.

3.2.2 - Extração em Solventes

Os componentes do ligante de baixo peso específico (ceras, óleos e parafinas) são, em sua maioria, solúveis em compostos orgânicos. Hexano, heptano, octano, tetracloreto de carbono, entre outros, são comumente utilizados para dissolver estes componentes do ligante. Novas formulações a base de polietileno-glicol (PEG) utilizam água como solvente. A saída dos componentes solúveis (acima de 30% em volume) deixa uma fina rede porosa. Estes canais permitem que a parcela insolúvel do ligante seja removida posteriormente com mais facilidade. Portanto, na remoção com solventes temos necessariamente um ciclo de extração de duas etapas, onde geralmente a termólise do componente insolúvel do ligante é realizada junto ao ciclo de sinterização.

A extração em solventes pode ser realizada imergindo o componente no solvente aquecido. Entretanto, é usual a exposição do componente ao vapor de solvente, para diminuir o choque térmico e permitir a condensação de solvente sobre o componente (Figura 16).

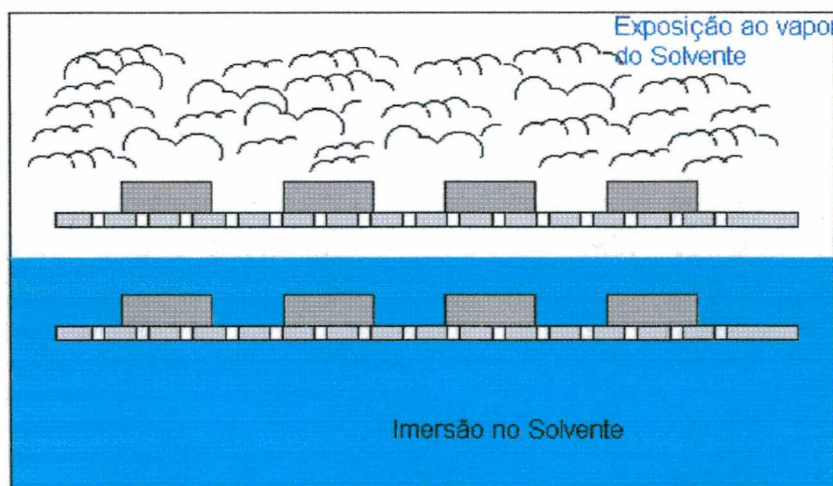


Figura 16 – Exposição e imersão dos componentes no solvente

A temperatura do banho também deve ser controlada cuidadosamente para evitar o surgimento de defeitos. Os efeitos da temperatura sobre a extração em solvente são visualizado na Figura 17.

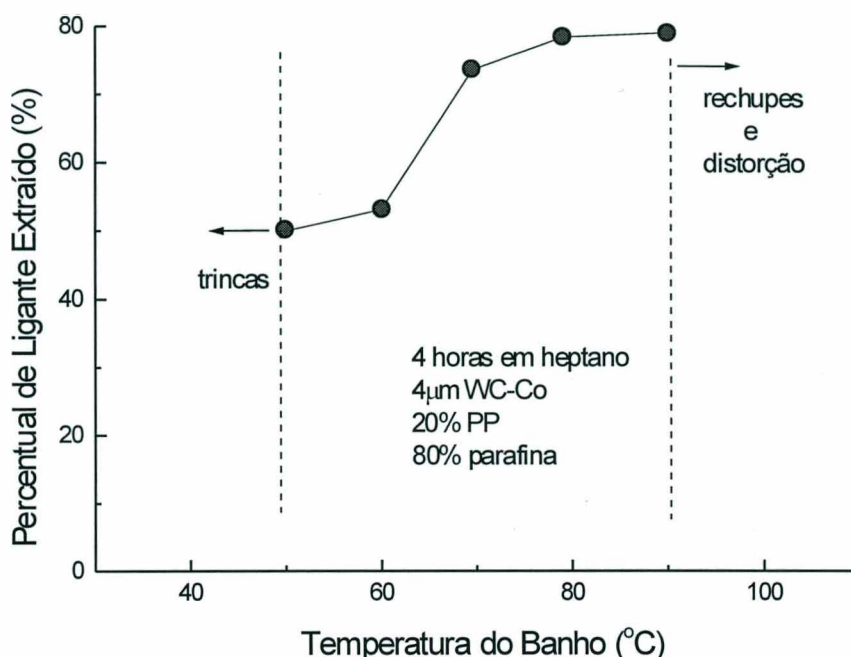


Figura 17 – Extração em solvente de componentes de metal duro[3]

Em baixas temperaturas, a dissolução do solvente no compactado é muito lenta, causando uma expansão diferenciada entre a superfície e o núcleo não dissolvido, gerando trincas. Em altas temperaturas, a resistência do polímero base fica diminuída. Com isso, a saída rápida do ligante encolhe os canais que deveriam se formar com a extração, causando rechupes e distorções. Para cada par solvente/ligante, existe uma faixa de temperatura mais adequada para a imersão.

O processo de extração por solvente é um dos mais amplamente utilizados pelas indústrias de MPI. Peças que eram submetidas ao ciclo térmico de extração de até de 40 horas são tratadas em 6 horas ou menos com o método por solventes. Como uma grande parcela do ligante é removida sem degradação, o controle da contaminação é excelente e alguns componentes só conseguem os níveis de carbono requeridos para sua aplicação usando esta técnica.

Existem riscos com a maioria das técnicas de extração por solventes. Muitos solventes são inflamáveis, explosivos, tóxicos e cancerígenos. Isto tem estimulado a pesquisa com sistemas solúveis em água e equipamentos com circuito fechado, onde o ambiente não fica em momento algum exposto aos vapores voláteis[15].

3.2.2.1 - Extração supercrítica

A extração supercrítica é uma variante do método de extração por solventes. Entretanto, ao invés de utilizar-se um solvente líquido, emprega-se um fluido supercrítico. As primeiras referências sobre o método na extração de ligantes datam de 1983, no estudo da remoção de ligantes em componentes cerâmicos.

Fluido supercrítico é o estado físico no qual uma substância está acima de sua temperatura crítica e de sua pressão crítica. Acima do ponto crítico a transição entre as fases líquida e gasosa não é muito nítida. As propriedades físicas neste estado encontram-se entre os líquidos e os gases. Na Tabela VI estão listados o ponto crítico de algumas substâncias e na Tabela VII mostra-se uma comparação entre valores típicos para algumas propriedades físicas para líquido, fluidos supercríticos e gases.

Tabela VI – Constantes críticas para algumas substâncias

Substância	Fórmula	Temperatura Crítica (°C)	Pressão Crítica (MPa)
Amônia	NH ₃	132,35	11, 28
Dióxido de Carbono	CO ₂	31,05	7,38
Água	H ₂ O	374,25	22,12
Oxigênio	O ₂	-118,35	5,08
Benzeno	C ₆ H ₆	16,60	4,92

Tabela VII – Propriedades físicas para gases, fluidos supercríticos e líquidos[23]

Estado Físico	Coefficiente de Difusão (cm ² .s ⁻¹)	Viscosidade (g.cm ⁻¹ .s ⁻¹)	Massa Específica (g.cm ⁻³)
Gás	10 ⁻¹	10 ⁻⁴	10 ⁻³
Fluido Supercrítico	10 ⁻³ – 10 ⁻⁴	10 ⁻⁴ – 10 ⁻³	0,3 – 0,8
Líquidos	10 ⁻⁵	10 ⁻²	1

Muitos processos químicos utilizam fluidos supercríticos como solventes orgânicos. Entre as substâncias utilizadas, o CO₂ se encontra numa posição de destaque, já que possui boas propriedades de dissolução de produtos orgânicos de baixo peso molecular (peso molecular de até 1500 g/mol [21]) além de uma baixa toxicidade.

Como principais vantagens do processo podemos citar as baixas temperaturas de extração (que evitam defeitos), melhor retenção de forma (pela aplicação da pressão) e a possibilidade de reciclagem dos componentes de baixo peso molecular do ligante. Com relação à velocidade de extração existem opiniões divergentes. German [3, 15] cita como uma das desvantagens do método as baixas taxas de extração, porém não

apresenta nenhum estudo experimental. Shimizu[24], Chartier[23, 25] e Beziat[21] entretanto observaram taxas de extração no mínimo equiparáveis à extração por solventes.

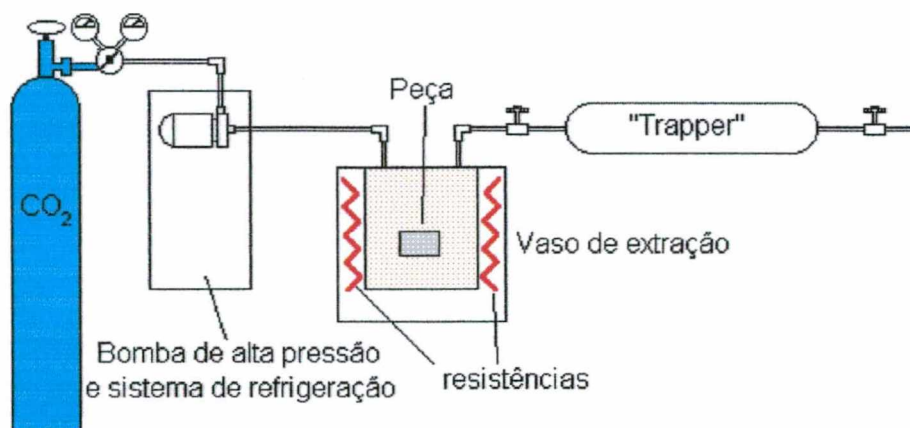
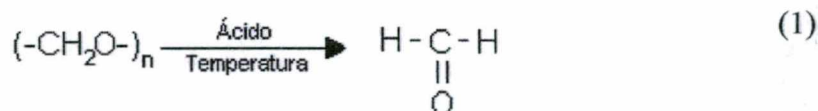


Figura 18 – Equipamento de extração supercrítica

3.2.3 - Extração catalítica

O método catalítico de extração de ligantes foi desenvolvido pela firma BASF (Badische Anilin- und Soda- Fabrik) no início dos anos 90. Esta empresa patenteou o método, que é comercializado com a marca Catamold®. Este consiste em misturar os pós com um polímero poliacético modificado, agentes compatibilizantes e um polímero base. A massa é injetada de maneira usual e a extração é efetuada através da despolimerização do copolímero poliacético (polioximetileno - POM) abaixo da temperatura de degradação. A decomposição se realiza graças a catálise em meio ácido gasoso, de acordo com a seguinte reação:



As vantagens deste método são as taxas de extração muito rápidas, a boa moldabilidade da massa e a excelente manutenção da geometria. O ligante está sempre sólido e a interface entre o ligante e a atmosfera de extração avança de forma plana (Figura 19), garantindo uma excelente retenção de forma para o componente. O percentual de POM no ligante chega a 90% do volume total do ligante, o que deixa uma grande rede porosa que facilita a extração térmica posterior. Esta é geralmente incorporada ao ciclo de pre sinterização.

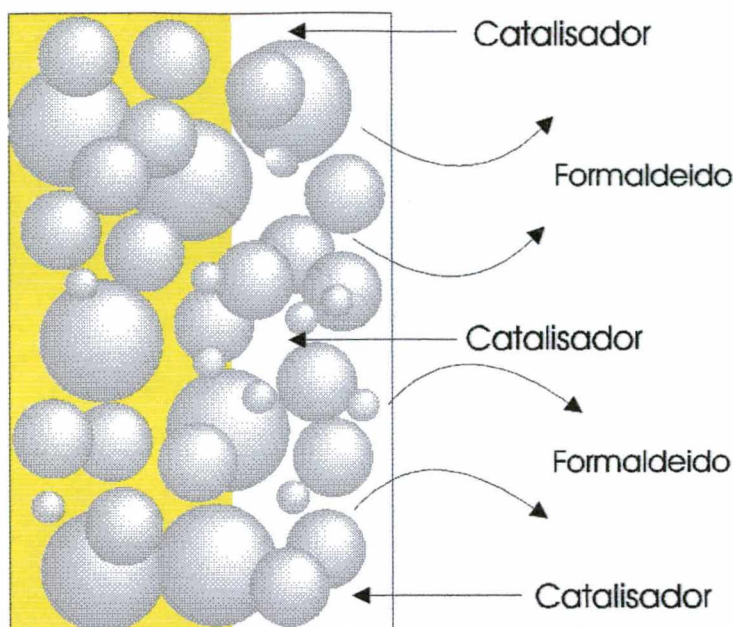


Figura 19 – Mecanismo de extração catalítica

Um esquema do forno para a extração catalítica é mostrado na Figura 20. O ácido (nítrico ou oxálico) é introduzido na forma líquida concentrada ou sólida e vaporizado dentro do forno. Um fluxo de nitrogênio dentro da câmara arrasta o ácido em direção às peças e remove o metanal (formaldeído) resultante. A temperatura dentro do forno varia de 110 a 160°C, abaixo portanto, da temperatura de amolecimento dos componentes do ligante. Os gases resultantes passam por um queimador antes de serem liberados na atmosfera¹. A taxa de remoção praticamente independe do tamanho do componente e da temperatura. As principais variáveis que afetam o processo são a concentração do catalisador, o fluxo de purga e a eficiência na recirculação do gás dentro da câmara. Um valor típico de avanço da interface de extração em direção ao centro do componente é 2mm/hora.

¹ Os gases formados na decomposição do POM em meio ácido com nitrogênio são venenosos e carcinogênicos. Isto praticamente limita a escolha ao HNO_3 e ao $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, que geram produtos que podem ser degradados em pós combustão.

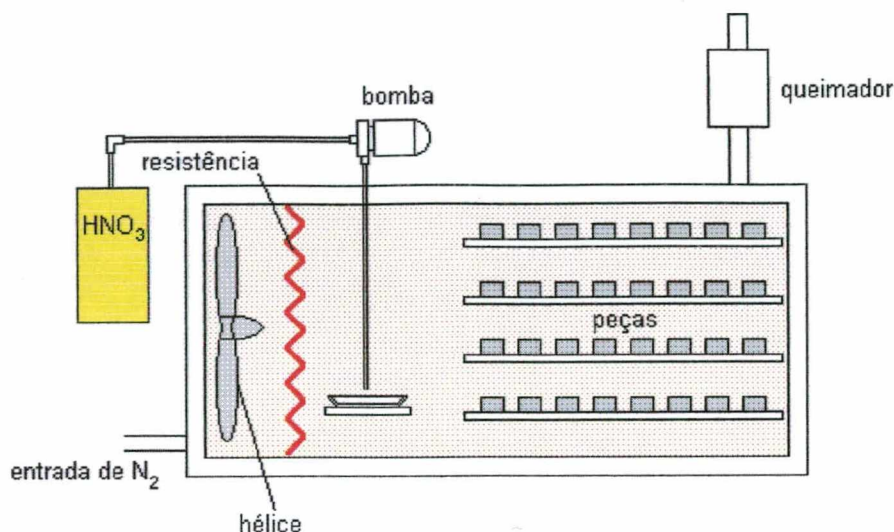


Figura 20 - Equipamento de extração catalítica

A extração catalítica é um dos melhores processos de extração de ligantes utilizados atualmente. Entretanto, algumas desvantagens são muito significativas. O espectro de materiais que podem ser injetados é mais estreito que nas demais técnicas, já que a massa de injeção não pode ser produzida pelo usuário. A lista de materiais disponíveis em abril de 1998 estão na Tabela VIII[9]. O POM possui uma alta densidade para polímeros ($1,41-1,42 \text{ g/cm}^3$), o que aumenta a fração volumétrica do ligante na massa. Isto causa uma retração mais alta na sinterização do injetado, o que deteriora as tolerâncias. Somado à temperatura de molde sensivelmente mais elevada ($100 \text{ a } 150^\circ\text{C}$), faz-se necessário um projeto de molde especial, que só pode ser utilizado para o processo Catamold®.

Tabela VIII – Materiais disponíveis para o processo catalítico (abril/98)

Materiais Metálicos			Materiais Cerâmicos
Fe	316L	430	Alumina, 99,8%
Fe 2%Ni	17-4PH	42CrMo4	Alumina, 96%
Fe 8%Ni	M2	8620	Zircônia, 5% Ítria
Fe 50%Ni	T15	WC12Co	Alumina tenacificada com Zircônia
Fe 3%Si	100Cr6		Si_3N_4 , 5% Y_2O_3 , 5% Al_2O_3
			Si_3N_4 , 0,3% Boro

3.2.4 - Extração em plasma

Em 1997 o uso de uma descarga luminescente em regime anormal para a extração de ligantes começou a ser investigado no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina[45]. Nesta técnica, as peças a serem tratadas são colocadas num reator de plasma, que consiste em uma câmara de

vácuo onde o porta amostras está conectado ao terminal negativo de uma fonte de tensão contínua (retificada de onda completa). A descarga elétrica se dá entre o porta amostras e a carcaça do reator (polarizada positivamente). Na descarga ocorrem uma série de fenômenos (que serão abordados no capítulo 4) que promovem o aquecimento do porta amostras e a exposição dos componentes a uma atmosfera muito reativa, formada por íons, elétrons e radicais. Estas espécies incrementam a decomposição dos ligantes, possibilitando menores tempos de extração.

O processo, após demonstrar bons resultados em caráter experimental, sendo implementado em escala piloto na empresa Steelinject S.A. em Caxias do Sul, RS. Os resultados lá também se mostram promissores.

Uma melhor descrição deste processo será realizada no capítulo 6.

3.3 - Mecanismos e modelos

3.3.1 – Extração térmica

A extração térmica é dividida, para fins de modelamento, em três processos distintos. A extração pode ser controlada pelo escoamento difusivo do vapor, pelo escoamento viscoso do vapor ou pelo escoamento capilar do líquido. O controle capilar ocorre na extração em leito poroso (extração capilar). Estes modelos são bastante simplificados e não levam em consideração as complexas reações que ocorrem durante a degradação dos vários ingredientes do ligante. Entretanto, eles são muito úteis para estabelecer a influência de parâmetros importantes na extração, como tamanho do componente, temperatura, taxa de aquecimento, tamanho de partícula e porosidade.

O modelo adotado para o controle difusivo e o controle viscoso está esquematizado na Figura 21. Nele assume-se uma interface planar entre a atmosfera de extração e o ligante no interior da peça. Também é aceita a hipótese simplificativa de que o ligante é constituído de um único componente que se decompõe numa única temperatura.

Para o controle viscoso e o controle capilar, o modelo que relaciona o tamanho de partícula e a porosidade com a permeabilidade do arranjo de partículas é,

$$A = \frac{E^4 D^2}{90 (1-E)^2} \quad (2)$$

onde A é a permeabilidade, E é a porosidade e D é o diâmetro das partículas. Este modelo tem sido aplicado com boa aproximação para leitos particulados não consolidados[10].

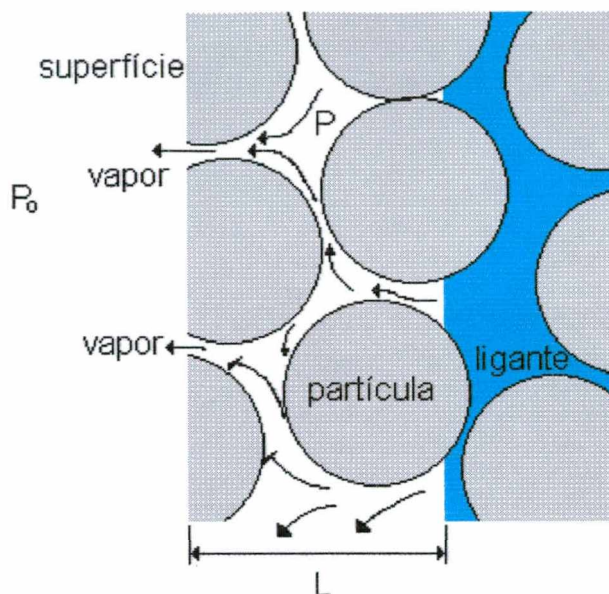


Figura 21 – Modelo para a extração difusiva/viscosa.

3.3.1.1 - Extração controlada por difusão

Quando o livre caminho médio das moléculas que compõem o gás é muito maior que as dimensões dos poros, a limitação da taxa de extração se dá através da taxa de difusão do gás para fora do compactado. Geralmente isto acontece na extração a vácuo, com moléculas de baixo peso molecular e em altas temperaturas. O fluxo de vapor J , na superfície do compactado depende do gradiente de pressão entre o interior do compactado e a superfície, $P-P_o$, de acordo com,

$$J = \frac{-N(P - P_o)E}{kTLz} \quad [10] \quad (3)$$

onde N é a difusividade do gás, k é a constante de Boltzmann, L é a distância entre a interface ligante/vapor e a superfície do componente, T é a temperatura absoluta e z a tortuosidade². Escrevendo J em função da taxa de variação do volume do ligante com o tempo, após algumas transformações é possível mostrar que o tempo t para ocorrer a difusão de todo o ligante para fora do compactado é

² A tortuosidade pode ser estimada por $1,25/E$. [10]

$$t = \frac{H^2 \sqrt{(M_w kT)}}{2 D V_w \Delta P E^2} \quad (4)$$

onde H é a espessura do componente, M_w é o peso molecular do gás e V_w é o volume molecular.

3.3.1.2 – Extração controlada pela viscosidade

Em pressões maiores, as moléculas do gás que sai do interior do compactado acabam colidindo umas com as outras numa frequência muito maior. Este atrito interno do gás acabará reduzindo a taxa de extração. Para um escoamento viscoso, com fluxo laminar, podemos assumir que o fluxo gasoso que passa pelos poros pode ser avaliado através da equação de Darcy,

$$q = \frac{-AS(P^2 - P_o^2)}{2\eta LP} \quad (5)$$

onde q é a vazão volumétrica de vapor deixando o componente, S é a área superficial do componente e η é a viscosidade do vapor. Seguindo o mesmo raciocínio utilizado no controle difusivo, pode-se mostrar que o tempo de extração,

$$t = \frac{22,5 H^2 (1 - E)^2 P \eta}{(P^2 - P_o^2) E^3 D^2 F} \quad (6)$$

sendo F a razão entre o volume do ligante sólido e o volume do vapor gerado na extração, na pressão P . Apesar da ausência de dados experimentais, provavelmente este modelo deve descrever de maneira razoável a extração catalítica, já que as premissas básicas do modelo (extração isotérmica, interface planar, ligante passa direto do estado sólido para o gasoso) são também aplicáveis ao processo catalítico.

3.3.1.3 – Extração controlada pelo leito poroso

Na extração capilar, a pressão capilar no substrato poroso deve ser maior, em módulo, que no compactado, para possibilitar o escoamento do ligante líquido desde a peça até o leito de extração. Escrevendo a equação de Darcy para o escoamento de líquidos, de acordo com o modelo esquematizado na Figura 21,

$$q = \frac{-AS(P_c - P_w)}{\eta L} \quad (7)$$

onde P_c e P_w é a pressão capilar, dada pela equação (1), no componente e no substrato de extração, respectivamente. O volume de ligante retirado, V_b , é,

$$V_b = S E_c h \quad (8)$$

onde E_c é a porosidade na peça e h é a variável de extração mostrada na Figura 22. Substituindo as expressões de pressão capilar na equação de Darcy e integrando a taxa de variação do volume de ligante com o tempo, pode-se mostrar que o tempo total para a retirada do ligante é

$$t = \frac{4,5 (1 - E_c)^2 \eta H^2 D_w}{E_c^3 \sigma_{lv} D_c (D_c - D_w)} \quad (9)$$

onde D_c e D_w são os tamanhos de partícula do compactado e do leito de extração, respectivamente, e σ_{lv} é a tensão superficial entre o vapor e o ligante.

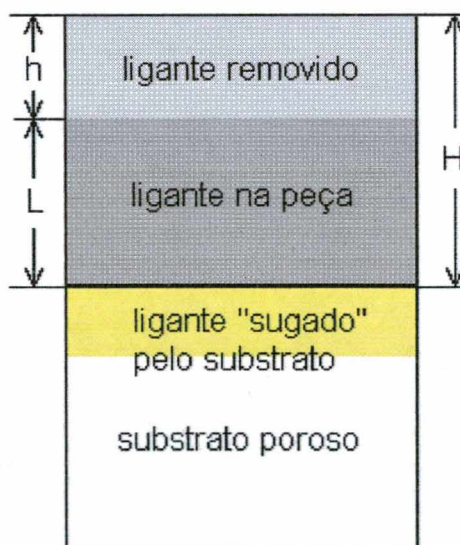


Figura 22 – Modelo para a extração capilar

3.3.1.4 – Comentários

Em todos os modelos para a extração térmica, notamos a dependência do tempo de remoção com o quadrado da espessura do compactado. Por isso os componentes produzidos via MPI devem ser preferencialmente de pequenas dimensões. Quanto menor o tamanho das partículas, mais longos serão os tempos necessários para a retirada

do ligante. A porosidade do compactado afeta também a extração. Um limite mínimo de porosidade para o compactado para permitir a extração deve ser 25%[10].

3.3.2 – Extração em solvente

A extração em solvente pode ser modelada usando o modelo clássico de difusão. Segundo diversos pesquisadores [2,23], este modelo é o mais adequado para descrever os fenômenos que ocorrem durante a remoção dos ligantes. Considerando a difusão unidimensional do ligante solúvel para fora do compactado, Figura 23, pode-se escrever que,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{bs} \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (10)$$

onde C é a concentração de ligante solúvel no compactado, D_{bs} é o coeficiente de interdifusão entre o solvente e o ligante solúvel e x é a distância até a superfície. Como está esquematizado na Figura 23 a interface entre o ligante e o solvente não é plana e a concentração média do ligante ao longo do componente, para tempos longos, pode ser aproximada para,

$$\frac{C_a - C_o}{C_i - C_o} = \exp\left(-\frac{D_{bs} t \pi^2}{4 H^2}\right) \quad (11)$$

onde C_o é a concentração de ligante remanescente no compactado, C_i a concentração inicial do ligante solúvel no compactado e C_a é a concentração de ligante na superfície do componente. O coeficiente D_{bs} é função da temperatura e da entalpia de solubilização H_s , e pode ser expresso como sendo,

$$D_{bs} = D_0 \exp\left(\frac{-H_s}{kT}\right) \quad (12)$$

onde D_0 é o termo pré exponencial.

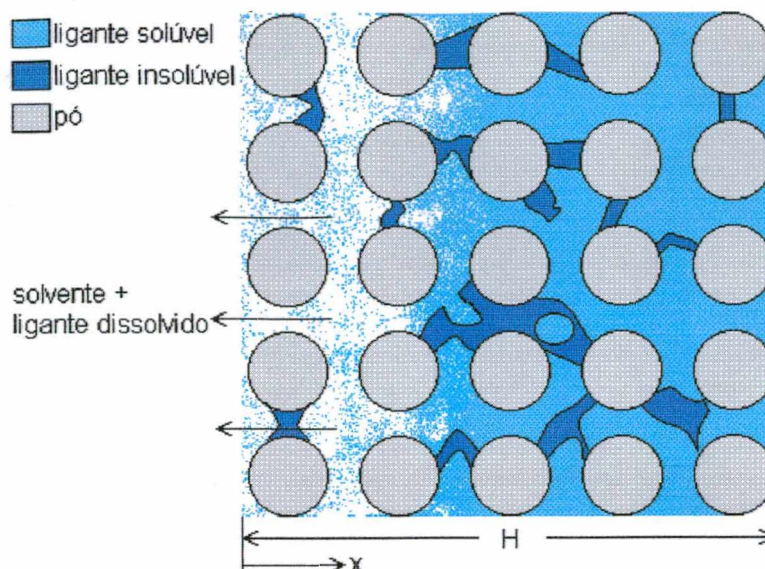


Figura 23 – Modelo de difusão para a extração por solvente.

German [3] apresenta a seguinte expressão para o tempo total de extração da fração solúvel de ligante,

$$t = \frac{H^2}{\beta} \ln\left(\frac{C_i}{E}\right) \exp\left(\frac{H_s}{kT}\right) \quad (13)$$

onde β é uma constante que depende da solubilidade do ligante no meio solvente. Neste modelo para a extração em solventes devemos notar também a relação entre o tempo de extração e o quadrado da espessura do componente. A extração se dará mais rapidamente, então, em componentes pequenos com espessuras delgadas.

3.3.1 – Comentários gerais

Todos os modelos de extração apresentados mostraram a raiz quadrada do tempo como parâmetro chave no processo de extração. Sendo W a massa de ligante removida no tempo t , podemos escrever,

$$W^2 = Bt \quad (14)$$

onde B é um parâmetro que depende do ligante, da porosidade e do processo de extração. A taxa de extração de ligante então pode ser derivada da expressão (14) e escrita como,

$$\frac{dW}{dt} = \frac{B}{2W} \quad (15)$$

Na equação (15) observa-se a diminuição da taxa de extração com o aumento da quantidade de ligante extraído. Esta relação permite concluir que, a medida em que a extração avança, devemos incrementar o efeito das ferramentas de extração para obter uma taxa constante de remoção. Na extração térmica, por exemplo, é usual o aumento da taxa de aquecimento no final do ciclo.

Dependendo da forma do componente, a espessura do compactado H é substituída pela relação entre o volume da peça e sua área superficial [26]. Este parâmetro adimensional representa melhor a dimensão que o ligante deverá percorrer até sair do componente.

O Plasma Pouco Ionizado

4.1 - Introdução

Antes de qualquer outra coisa, um plasma é um gás ionizado. Normalmente os gases são isolantes elétricos, necessitando em torno de 10^5 V/cm para se tornarem condutores na pressão atmosférica. Quando diminuimos a pressão, este valor cai para algumas centenas de volts. Em qualquer dos casos a ionização depende de um fonte externa, que pode ser, por exemplo, a radiação cósmica que penetra a atmosfera terrestre.

Quando aplicamos uma diferença de potencial adequada entre dois eletrodos, imersos num meio gasoso, os elétrons acelerados pelo campo elétrico colidem com os átomos e moléculas neutras, promovendo a ionização destes. Esta ionização origina uma descarga elétrica luminosa (“luminescente”) que caracteriza a formação do plasma. Este plasma é constituído por um mesmo número de íons positivos e elétrons, dispersos numa grande quantidade de átomos e moléculas neutras.

4.2 - Conceitos básicos

Os aspectos básicos das descargas elétricas luminescentes já foram extensamente revisados em diversos trabalhos realizados no LABMAT/UFSC [14,27,28]. Por isso, vamos nos ater de maneira sucinta aos conceitos fundamentais dos plasmas pouco ionizados.

4.2.1 - Regimes de descarga

Na Figura 24 estão representados os diversos regimes de descarga, que podem ser estabelecidos variando-se a relação entre tensão e corrente. De todos os apresentados na Figura, são de especial interesse para tratamentos de superfície os regimes anormal e

o de arco. Os demais são indicados para estudos fundamentais do plasma e das descargas elétricas.

Regime de descarga anormal é o único regime em que o cátodo é totalmente envolvido pela descarga, condição essencial para se realizar um tratamento uniforme no referido processo. Segundo Chapman [29], a descarga mantém-se no regime anormal fixando-se o valor da densidade de corrente entre 1 e 3 mA/cm². É no cátodo que são dispostos os componentes a serem tratados (amostras).

Analisando a Figura 24, o trabalho em regime anormal apresenta o risco de entrada da descarga em regime de arco, se a tensão crítica for ultrapassada. No regime de arco, o bombardeamento de partículas (íons, neutros, ...) aumenta a temperatura do cátodo a níveis em que ocorre emissão de elétrons por efeito térmico e não mais apenas por bombardeamento iônico. Neste caso a descarga se mantém com baixa tensão e devido a alta densidade de corrente destes arcos a integridade física dos componentes tratados pode também ser comprometida (excessivo arrancamento de material do cátodo).

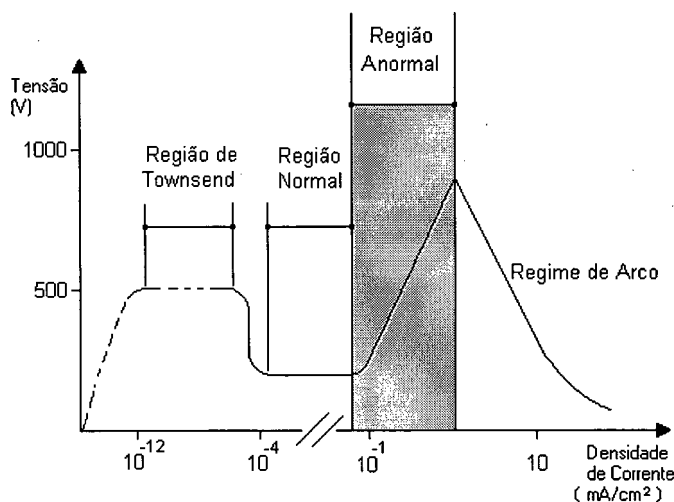


Figura 24 – Curva característica tensão - corrente para os diferentes regimes da descarga

Para evitar que a descarga entre em regime de arco, executa-se a retificação de onda completa do sistema, fazendo com que a descarga apague intermitentemente. Modernamente, fontes mais sofisticadas têm sido utilizadas para controlar o aporte de energia ao sistema, permitindo o controle da tensão aplicada e do tempo ligado/desligado da descarga elétrica.

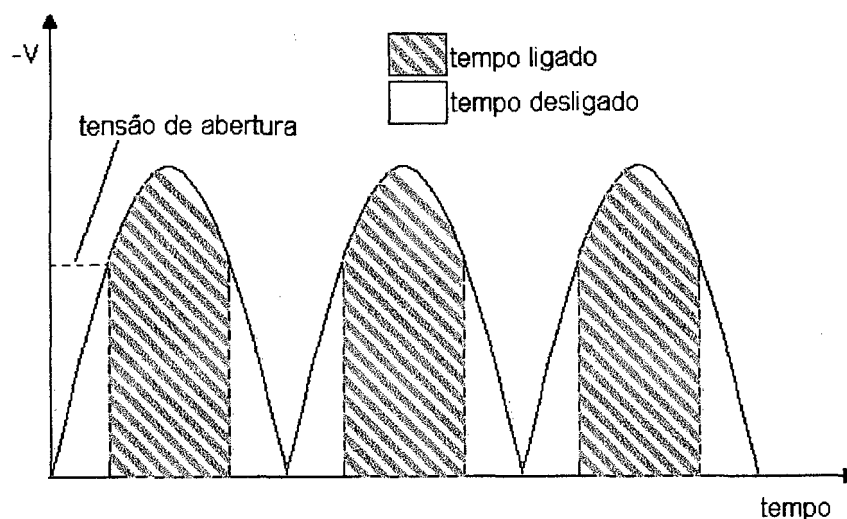


Figura 25 - Retificação de onda completa do sistema

4.2.2 – Potencial do plasma

Na caracterização da descarga elétrica em regime anormal, um aspecto importante a considerar é a distribuição do potencial do plasma conforme representada na Figura 26.

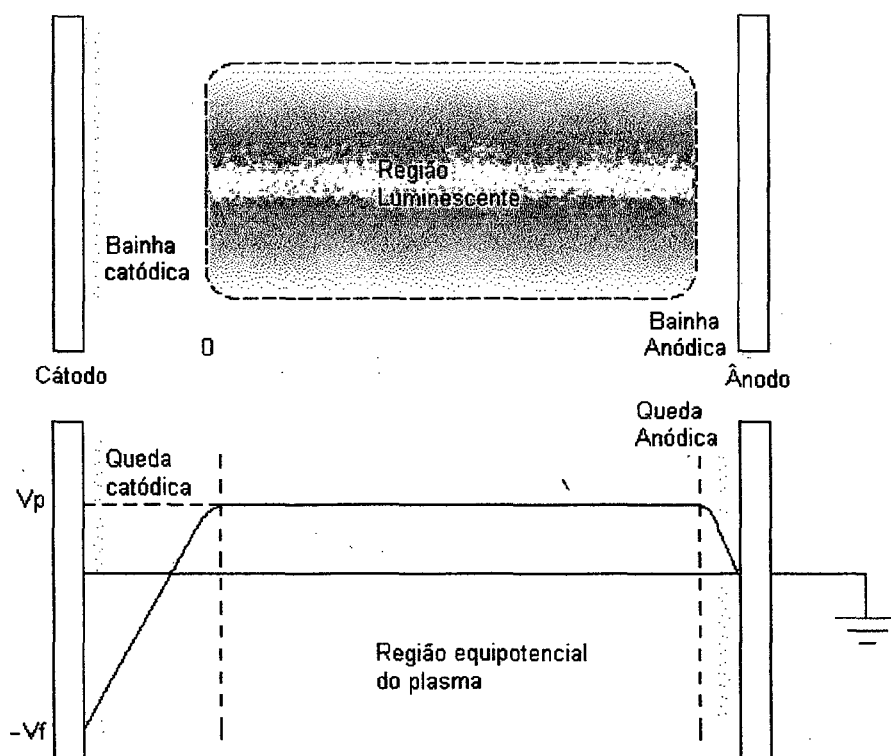


Figura 26 – Distribuição de potencial no plasma

Na região luminescente observa-se que o potencial é constante, o que caracteriza um plasma. A este potencial dá-se o nome de potencial do plasma (V_p). Assim sendo, os campos elétricos no sistema ficam restritos ao redor dos eletrodos, que são regiões de

perturbação do plasma. Junto a estas regiões formam-se as bainhas catódica e anódica que isolam a região equipotencial (região luminescente ou o plasma propriamente dito) dos eletrodos.

4.2.3 Região luminescente

Na região equipotencial ocorrem os fenômenos de luminescência da descarga. Os íons formados na região luminescente são acelerados em direção ao cátodo pelo potencial negativo. Na colisão dos íons com o cátodo ocorre a emissão de elétrons secundários. Estes elétrons são acelerados pelo campo elétrico na bainha catódica e chocam-se com as espécies neutras, interagindo com os elétrons primários. Isto permite a formação de novos íons que reiniciam o processo. Este fenômeno permite que a descarga se mantenha.

Na região luminescente da descarga é que ocorre a formação das espécies ativa que são de grande importância para o processamento de materiais (nitretação, gravura, deposição). Alguns dos processos colisionais mais importantes que ocorrem na região luminescente são;

- | | |
|------------------------------|---|
| • Ionização | $e + X \rightarrow 2e + X^+$ |
| • Excitação | $e + X \rightarrow e + X^*$ |
| • Relaxação | $X^* \rightarrow X + h\nu^3$ |
| • Recombinação | $e + X^+ + \text{parede} \rightarrow X$ |
| • Dissociação | $e + X_2 \rightarrow e + X + X$ |
| • Ionização dissociativa | $e + XY_2 \rightarrow 2e + XY^+ + Y$ |
| • Captura de elétrons lentos | $e + XY_2 \rightarrow XY_2^-$ |
| • Captura dissociativa | $e + XY_2 \rightarrow XY^- + Y$ |

Os radicais e íons formados no plasma interagem com o material, resultando numa série de fenômenos que podem ser melhor visualizados na Figura 27. Os íons e os neutros rápidos contribuem para os processos de aquecimento, modificação energética superficial (reatividade) e implantação (para energias da ordem de keV). Os elétrons são responsáveis pela criação de diversos estados metaestáveis das moléculas e átomos da

³ Energia emitida na forma de luz. “h” é a constante de Planck = $6,63 \cdot 10^{-34}$ J. s e “v” é a frequência do fóton emitido (Hz).

descarga, gerando espécies ativas e radiculares de grande interesse no processamento de materiais[30].

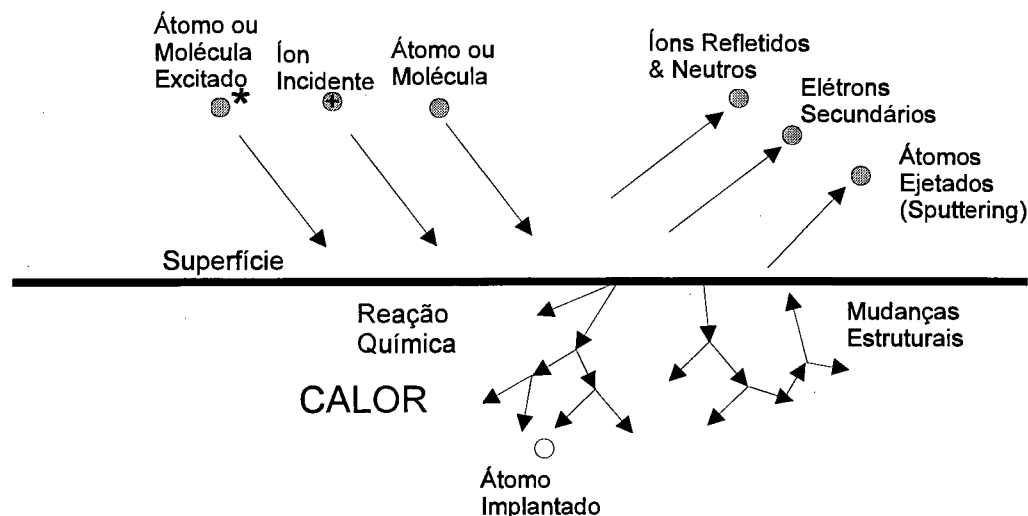


Figura 27 - Interação entre o plasma e a superfície catódica

As aplicações industriais do plasma são amplamente bem sucedidas. Nitretação, cementação, carbonitretação, deposição de filmes finos de diversos materiais (Titânio, Nitreto de Titânio, Diamante, dentre outros) são algumas das mais usuais.

4.3 - Sinterização por plasma

Pesquisas recentes realizadas no LABMAT têm demonstrado a viabilidade da sinterização de materiais metálicos em um plasma gerado por uma descarga elétrica em regime anormal. Em seu trabalho de doutoramento, Batista [14] concebeu e construiu um equipamento que podia elevar a temperatura das amostras acima de 900°C. Com este reator, foram realizados testes em materiais comuns em M/P (Fe e Ni), bem como materiais conhecidos por sua difícil sinterabilidade (ABNT 316L e Titânio) [31], com resultados muito promissores.

A sinterização por plasma é realizada sob atmosfera controlada. A mistura $\text{Ar} + \text{H}_2$ mostrou-se mais adequada para o processo, já que o argônio, por ser um gás monoatômico e de massa atômica apreciável (39,9), proporciona uma boa transferência de quantidade de movimento para a amostra. Com isso, temos uma boa transferência de energia entre a descarga e o cátodo, possibilitando um aquecimento mais eficiente. O hidrogênio atua como agente redutor, em especial pela criação no plasma do hidrogênio atômico (H) e de íons (H^+ , H_2^+), que incrementam o poder desoxidante da atmosfera de processamento. Isto só não permite a utilização de gases com ponto de orvalho maior (e

portanto mais baratos) mas também aceleram a sinterização no que se refere a remoção mais eficiente dos óxidos, que são barreiras para os mecanismos de transporte de matéria. Além disso, o hidrogênio atua na ionização do argônio, facilitando-a [14].

As amostras podem ser colocadas sobre o cátodo da descarga elétrica anormal. Nesta configuração, o principal mecanismo de aporte de energia é o bombardeio dos íons e átomos rápidos sobre os componentes. A potência aplicada é proporcional a área exposta do cátodo, para manter a densidade de corrente necessária para a manutenção da descarga no regime anormal. Um interessante efeito da sinterização na configuração catódica é o efeito de densificação superficial obtido. Na Figura 28 [31] vemos a micrografia de uma amostra de titânio sinterizada a 1200°C durante 10 minutos. Na Figura podemos observar a camada superficial com uma densidade superior ao núcleo.

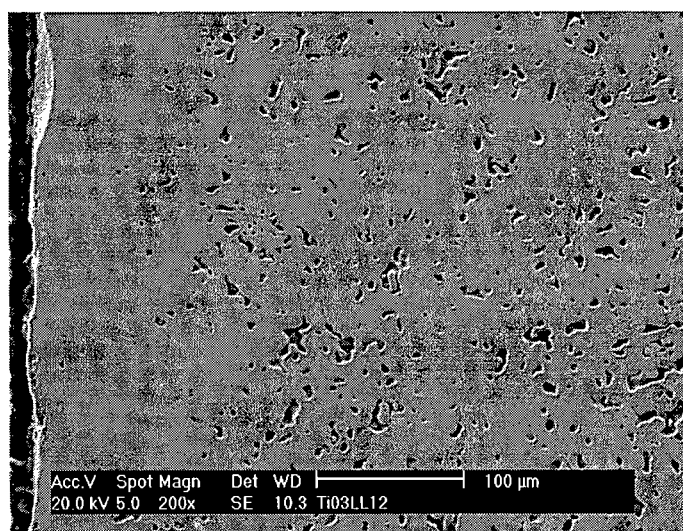


Figura 28 – Titânio sinterizado no plasma, 1200°C, 10 minutos. MEV 200 X

Esta densificação adicional na superfície é atribuída à vibração na rede cristalina decorrente do impacto dos íons e neutros rápidos, juntamente com a pulverização e redeposição do material arrancado sobre a amostra. A desoxidação mais eficiente da superfície também contribui para densificação.

Materiais eletricamente isolantes podem ser processados em potencial flutuante ou em contato com o ânodo (configuração anódica). Nestes arranjos, a transferência de calor se dá por radiação entre o cátodo aquecido e as amostras. Para tanto, é necessário que o cátodo esteja disposto numa geometria que favoreça a troca radiativa entre as amostras e a superfície aquecida.

A possibilidade de combinar diversas etapas de processamento num mesmo reator também é um atrativo do processo de sinterização por plasma. Num mesmo

equipamento pode-se sinterizar, nitretar e depositar filmes finos sobre os componente, agregando valor às peças. No processamento de componentes via MPI, temos o atrativo adicional de poder realizar a etapa de extração de ligantes também no plasma. A etapa de remoção final (termólise) e a pré sinterização do componente poderiam ser então realizadas no mesmo ambiente de processamento.

Procedimento Experimental

5.1 - Obtenção das amostras

5.1.1 - Matéria prima

As matérias primas utilizadas para a massa de injeção estão listadas na Tabela IX (Fe-2%Ni) e na Tabela X (ABNT 316L). Os valores de densidade para os pós metálicos são teóricos. Os demais valores foram fornecidos através de catálogos e de contatos com o fabricante das amostras. As frações mássica e volumétrica se referem à mistura total.

Tabela IX – Composição da massa de injeção para as amostras de Fe-2%Ni

Ingrediente	fornecedor	densidade (g/cm ³)	fração volumétrica (%)	fração mássica (%)	Obs.
ferro carbonila	BASF	7,87	55,3	90,4	tipo OM
níquel carbonila	INCO	8,90	1,0	1,8	NP 123
polipropileno (PP)	Sortex	0,92	17,3	3,3	
etileno-vinil- acetato (EVA)	Sortex	0,90	9,1	1,7	
parafina (PW)	Elvax	0,78	17,3	2,8	

Tabela X – Composição da massa de injeção para as amostras de 316L

Ingrediente	fornecedor	densidade (g/cm ³)	fração volumétrica (%)	fração mássica (%)	Obs.
aço ABNT 316L	Osprey	8,00	16,0	27,5	atomizado a gás
aço ABNT 316L	Osprey	8,00	37,6	64,0	atomizado a água
polipropileno (PP)	Sortex	0,92	19,4	3,8	
etileno-vinil- acetato (EVA)	Sortex	0,90	9,0	1,7	
parafina (PW)	Elvax	0,78	18,0	3,0	

5.1.2 - Mistura e granulação

Os componentes da massa de injeção foram introduzidos num misturador tipo duplo planetário, sob fluxo de argônio. O tempo de mistura foi em torno de 1 hora, a uma temperatura de 170°C. O equipamento tem capacidade para homogeneizar até 25 kg de massa de injeção.

Uma vez misturada, uma amostra da massa tem sua densidade avaliada por picnometria gasosa. Caso aprovada, a massa e o refugo de injeção (canais de alimentação e peças defeituosas) são granulados em um moinho de facas, com peneira de 8 mm de abertura. Esta etapa foi realizada na Empresa Steelinject S.A.

5.1.3 - Injeção

A massa granulada (peletizada) é injetada numa máquina injetora parafuso marca Semeraro, modelo Sesa 260/65, com força de fechamento de 50 toneladas. O ciclo de injeção completo dura 21 segundos, com uma pressão máxima no sistema de 8,3 bar. A injeção também se realizou na Steelinject.

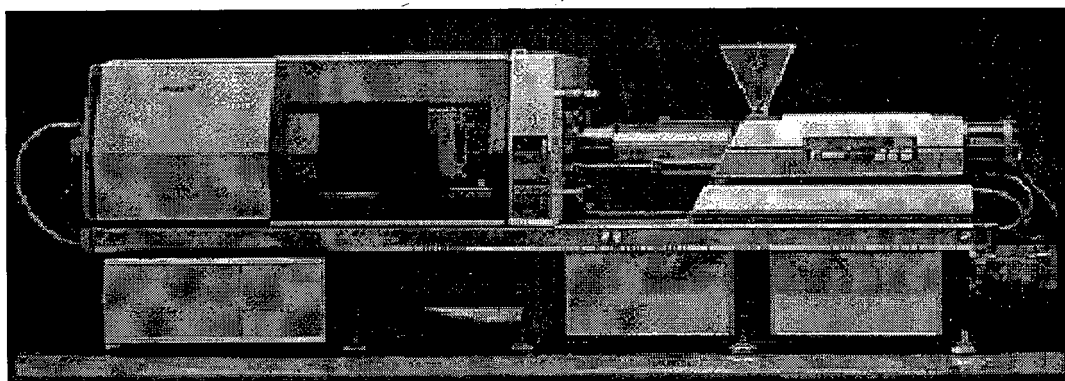


Figura 29 – Injetora Semeraro

As amostras são moldadas com a geometria mostrada na Figura 30.

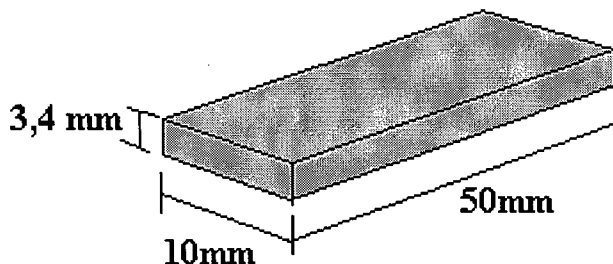


Figura 30 – Dimensões das amostras produzidas via MPI

5.2 - Extração em solventes

Após a injeção, as amostras foram submetidas à extração dos componentes de baixo peso molecular em hexano, no equipamento esquematizado na Figura 31. Inicialmente, os tanques são preenchidos de modo que as peças a serem tratadas fiquem expostas apenas ao vapor do solvente. Conforme já citado, esta medida é tomada para diminuir o choque térmico entre as peças e o hexano em ebulição (68°C) e possibilitar a condensação de hexano sobre o componente, o que facilita a abertura dos poros. O tempo de exposição ao solvente é de 2 horas. O ciclo de extração se completa com a imersão da bandeja em hexano durante 5 horas. Existe no equipamento de extração química uma coluna de destilação para reciclar o solvente impregnado de parafina e outros resíduos. Após a destilação, o hexano é reconduzido ao processo.

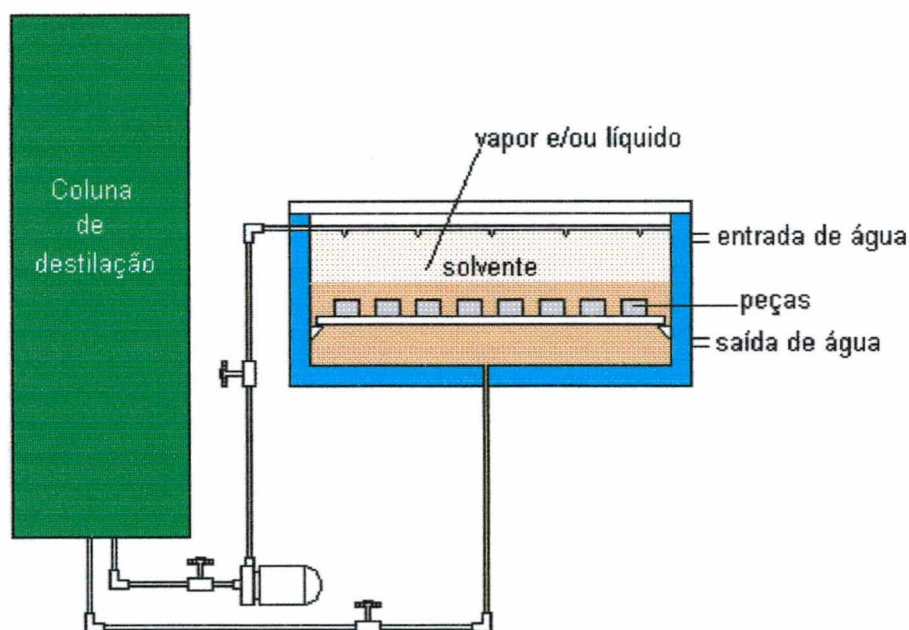


Figura 31 – Esquema do equipamento de extração química.

5.3 - Extração em plasma

As amostras já submetidas à extração química foram então tratadas na montagem experimental esquematizada na Figura 32. Esta consiste em uma câmara de vidro “pyrex” apoiada sobre uma base de aço inoxidável. Nesta base existe uma anel de vedação que garante o vácuo no sistema. Uma bomba de vácuo Edwards EW 5, de duplo estágio e capacidade nominal de bombeamento (em 60 Hz) de 6 m³/hora garante a manutenção da pressão e a renovação da atmosfera gasosa dentro da câmara de processamento. O controle da pressão no sistema é efetuado por restrição do fluxo,

através de uma válvula manual conectada à entrada da bomba de vácuo. A pressão dentro do reator é medida através de um transdutor capacitivo de pressão Barocel Datametrics (Edwards), com faixa de medição de 0,01 a 10 torr (13 a 1333 Pa). O fluxo de gás foi controlado através de um fluxímetro Edwards, com fundo de escala de 500 sccm⁴ (N₂). Os gases utilizados (Ar, O₂ e H₂) são fornecidos com níveis de pureza de 99,98, 99,95 e 99,999 % respectivamente.

A fonte de tensão consiste em um transformador variável (Varivolt) ligado a rede elétrica (220 V). Este alimenta um transformador de 5 kVA, em cuja saída é montada uma ponte retificadora de onda completa. O terminal positivo da fonte é conectado à base do reator e aterrado. O terminal negativo é ligado ao cátodo. A temperatura é medida através de um termopar tipo K conectado ao suporte das amostras.

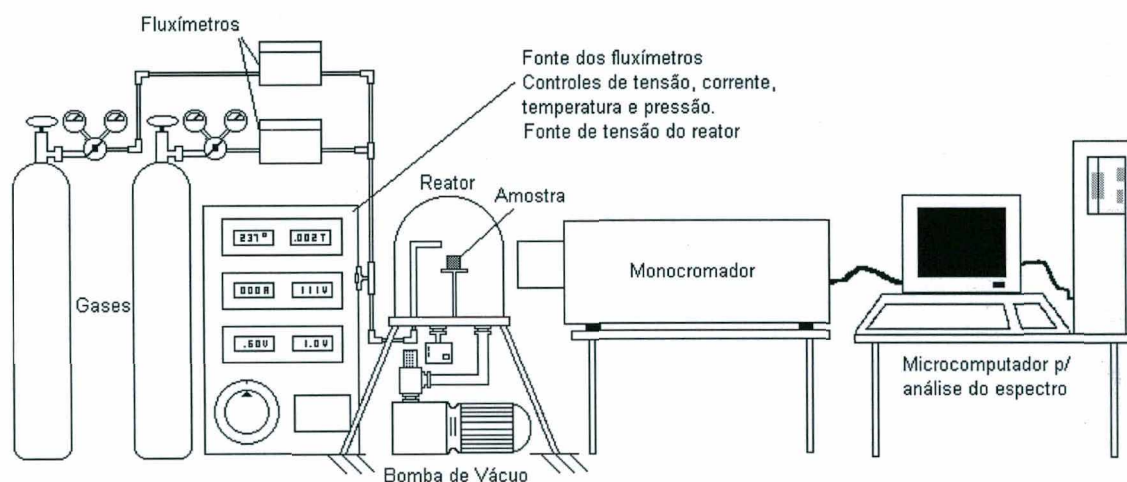


Figura 32 – Reator de plasma e monocromador

Foram selecionadas duas geometrias distintas para o suporte das amostras, visualizadas na Figura 33. Na configuração 1 as peças foram tratadas sobre um suporte que serve simultaneamente como cátodo. Nesta configuração o aquecimento das amostras e do suporte se dá pelo bombardeamento dos íons e neutros rápidos produzidos na região luminescente da descarga. Na configuração 2 as amostras repousam sobre um suporte aterrado. Em torno deste suporte coloca-se um cilindro conectado ao negativo da fonte. Sobre este cilindro é que a descarga se realizará. Neste arranjo o suporte e as amostras estão submetidas apenas ao bombardeamento eletrônico.

⁴ sccm – standard cubic centimeters per minute. Fluxo de um gás de calibração (no caso N₂) a 1 atm de pressão e 25°C de temperatura.

O principal mecanismo de transferência de calor entre o cátodo e o suporte com as amostras é a radiação. O material dos porta-amostras é o aço ABNT 1020. Doravante neste trabalho os experimentos realizados na configuração 1 serão designados *em extração catódica*. A configuração 2 será denominada de *extração anódica*.

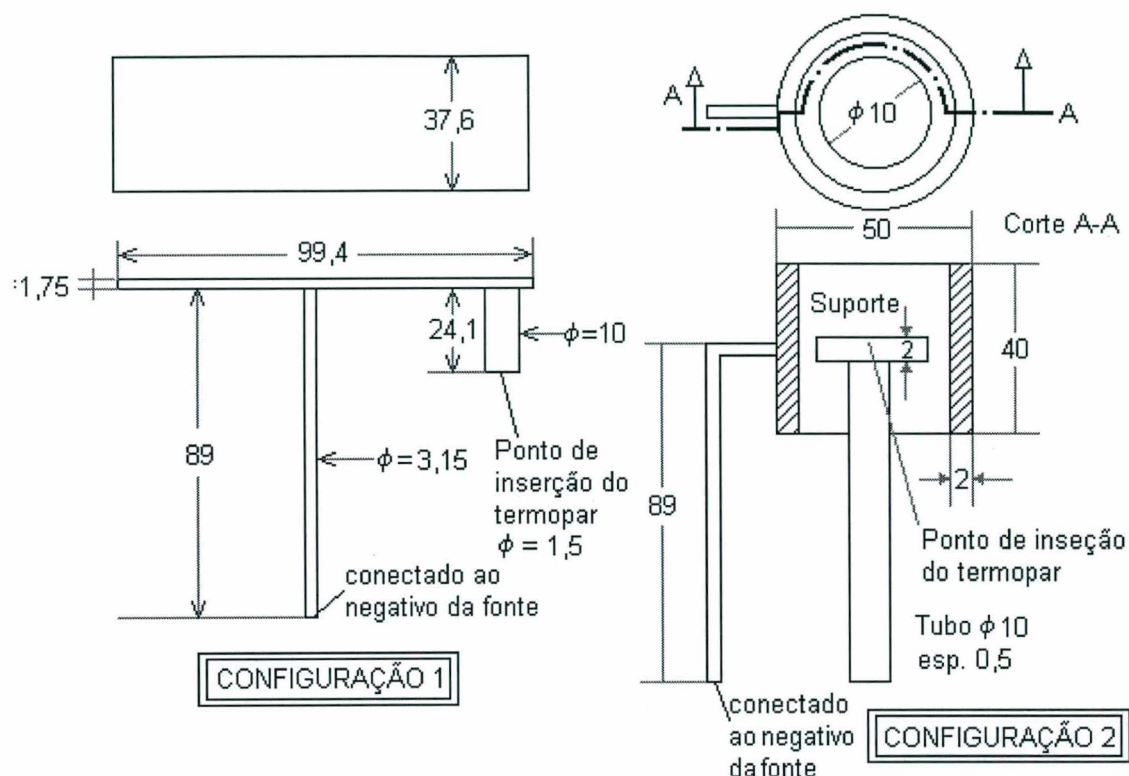


Figura 33 – Representação esquemática dos suportes para amostras utilizados (medidas em milímetros)

Algumas amostras de aço ABNT 316L foram submetidas a um ciclo combinado de extração e pré sinterização no reator de sinterização por plasma existente na Divisão de Plasma do Laboratório de Materiais. Basicamente, este reator tem a mesma representação esquemática do reator da Figura 32. Maiores detalhes desta bancada podem ser encontrados nas referências [14, 18, 30,31, 32].

5.4 - Extração térmica

Para comparar os ciclos de extração em plasma com a extração térmica foi montada a bancada experimental esquematizada na Figura 34. No forno tubular Jung foram acoplados os instrumentos de medição de temperatura e pressão e os fluxímetros utilizados no reator de plasma. Foram mantidos os mesmos valores de pressão e fluxo utilizados quando da realização do experimento com a descarga luminescente.

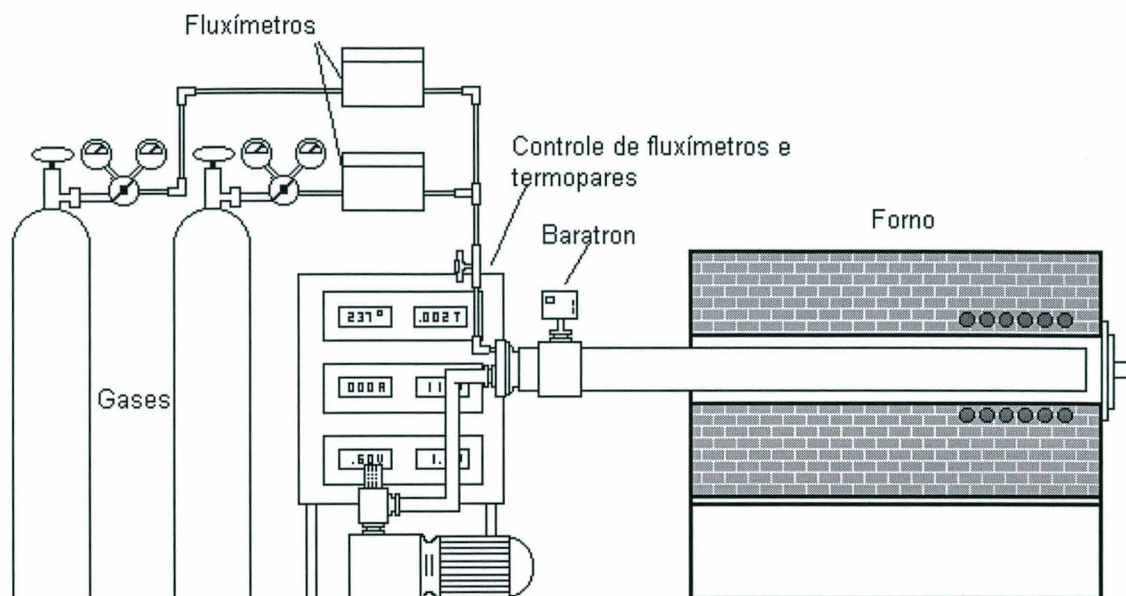


Figura 34 – Sistema térmico para a extração

5.5 - Caracterização

5.5.1 Caracterização da matéria prima

Os pós utilizados na produção das amostras foram caracterizados em termos de tamanho e distribuição de tamanho de partícula num granulômetro Laser marca Sympatech Helos, no CTC/Criciúma. A morfologia das partículas foi verificada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), num microscópio Philips XL 30.

O polipropileno, a parafina, o EVA e a massa de injeção foram analisadas por calorimetria de varredura diferencial (DSC) e por termogravimetria (TGA) nos equipamentos ilustrados na Figura 35, Shimadzu DSC-50 e Shimadzu TGA-50 respectivamente. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5°C/min até a temperatura de 520°C. Os ensaios foram realizados sob fluxo passante (25 ml/min) de nitrogênio. Os equipamentos pertencem ao Departamento de Química da UFSC.

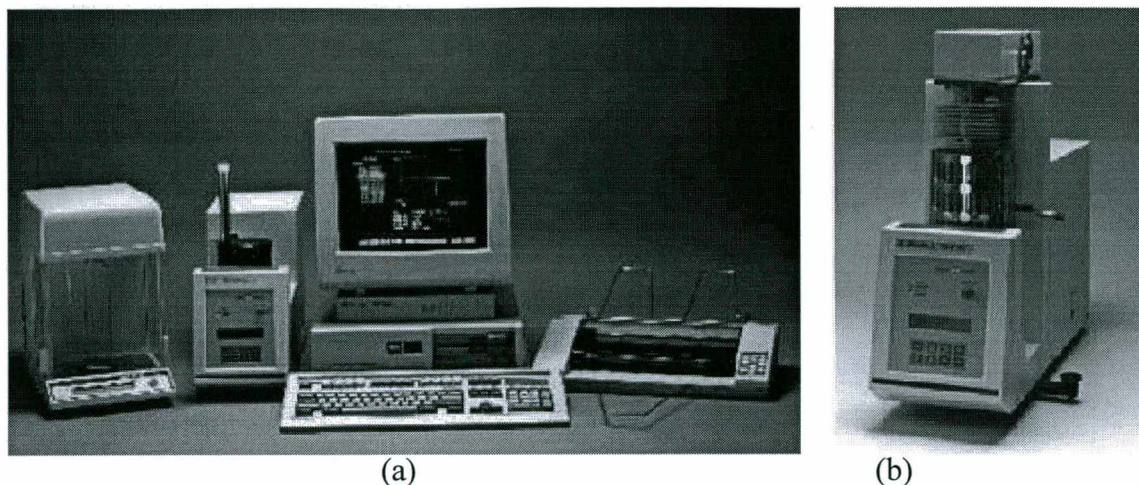


Figura 35 – Equipamento de Calorimetria Exploratória Diferencial (a) e Análise Termogravimétrica (b)

5.5.2 - Caracterização do processo

Os ensaios de extração de ligantes no plasma foram monitorados por espectroscopia ótica de emissão. O equipamento utilizado é um monocromador Jobin-Yvon HR 640, de comprimento focal de 640 mm com uma rede de difração holográfica de 1200 linhas/mm. O domínio espectral do equipamento varre de 190 a 900 nm. A radiação luminosa proveniente da descarga é captada através de uma fibra ótica e conduzida até a fenda de entrada do monocromador. Após ser difratada na rede holográfica, a luz é conduzida até a fenda de saída. Nesta fenda é conectada uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928, com rendimento quântico máximo em $\lambda = 400\text{nm}$. O controle e a aquisição dos dados são realizados através do programa PRISM, instalado num computador 486 DX2. A comunicação entre o monocromador e o microcomputador se dá através de um controlador de interfaciamento Spectralink. O monocromador acoplado ao sistema é visualizado no esquema da Figura 32 e na Figura 36.

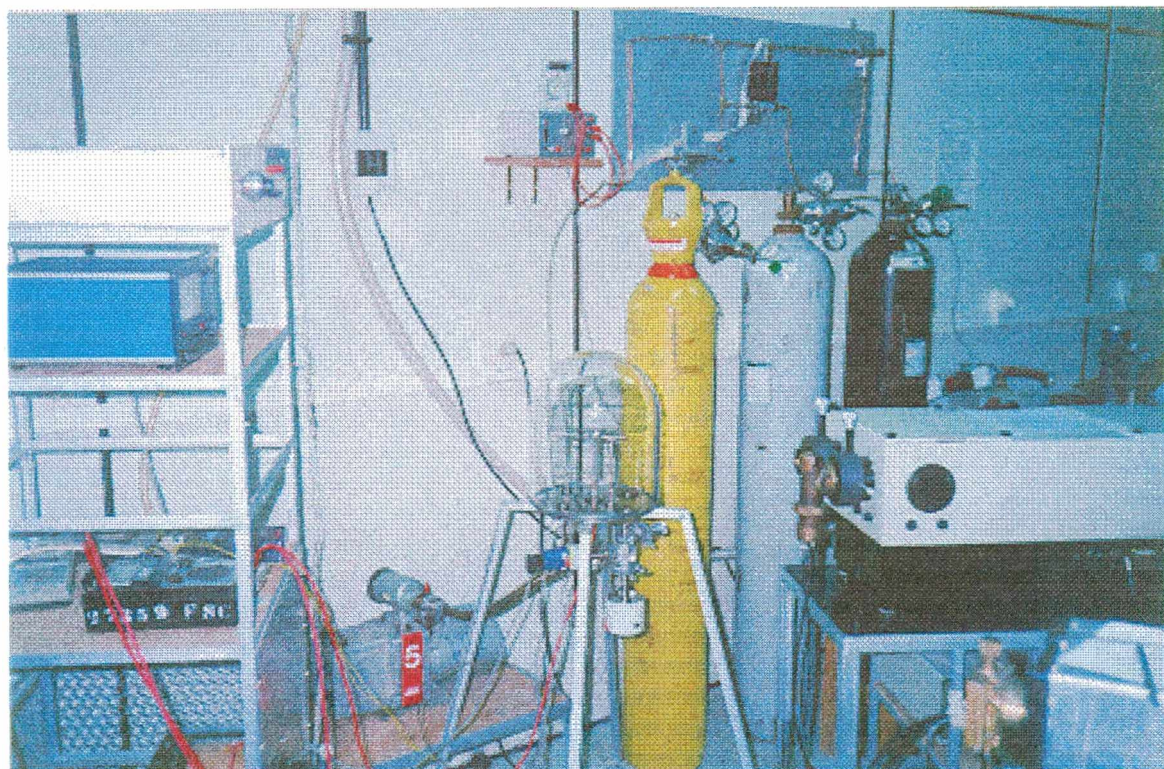


Figura 36 – Bancada experimental com o monocromador Jobin-Yvon HR 640 (à direita)

Os valores de tensão, corrente e temperatura são adquiridos em multímetros marca Minimpa modelo 270, e anotados manualmente.

5.5.3 - Caracterização das amostras

Para avaliar a perda de massa durante o ciclo de extração de ligantes, as amostras foram pesadas em uma balança analítica analógica Mettler B 345 , com incerteza de medição de 0,001 g. A perda de massa percentual das amostras foi calculada de acordo com a expressão abaixo,

$$\Delta m = 100 \cdot \left(\frac{m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}}}{m_{\text{inicial}}} \right) \quad (16)$$

onde m_{inicial} e m_{final} são as massas da amostra antes e após a extração, respectivamente. O percentual extraído, Δp , é calculado como segue,

$$\Delta p = \frac{100}{C} \cdot \Delta m \quad (17)$$

onde C é o valor percentual do conteúdo de polipropileno na massa de injeção. Este vale 3,3 para as amostras de Fe-2Ni e 3,8 para as amostras de ABNT 316L.

A análise de tamanho e distribuição de tamanho de poros foi realizada através de porosimetria de intrusão de mercúrio, num equipamento marca Micromeritics 9320, pertencente ao LMPT/EMC/UFSC. O ensaio foi realizado segundo o procedimento de passos de pressão com equilíbrio, com uma seção de baixa pressão (de 4 kPa até ~200 kPa) e uma seção de alta pressão (~200 kPa até ~200 MPa). O equipamento permite a detecção de poros com diâmetros que variam de 6 a 360 μm (baixa pressão) e de 6 a 0,006 μm (alta pressão).

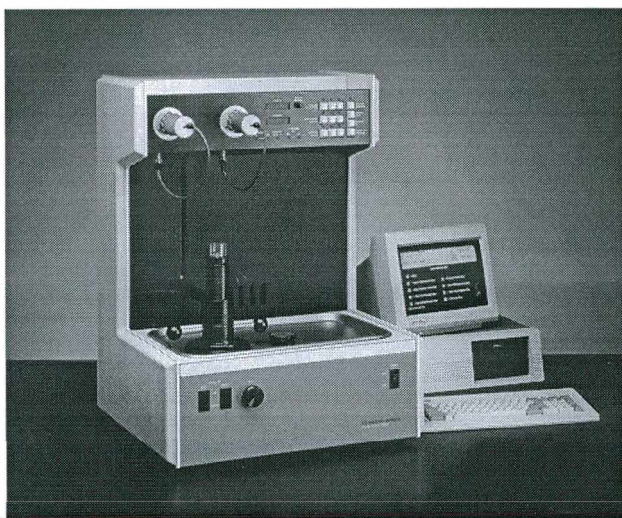


Figura 37 – Porosímetro Micromeritics 9320

As imagens das amostras injetadas foram adquiridas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), após o recobrimento com ouro para permitir a condução dos elétrons e evitar o carregamento da superfície a ser analisada. As amostras pré sinterizadas não necessitaram de deposição.

A análise de carbono foi realizada na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. A técnica utilizada foi o método gasométrico, por absorção em hidróxido de potássio (KOH).

Resultados e Discussões

6.1 - Caracterização da matéria prima

6.1.1 Pós utilizados

A micrografia dos pós utilizados e as curvas de distribuição fracional e distribuição acumulada de tamanho de partículas estão mostradas nas Figuras 38, 39, 40 e 41. Nestas notamos a geometria esférica e a superfície lisa dos pós de ferro carbonila e ABNT 316L atomizado a gás, em contraste com a superfície rugosa das partículas de níquel NP 123 e ABNT 316L atomizado em água. Esta irregularidade superficial auxilia na retenção de forma do compactado, embora prejudique as propriedades reológicas da massa de injeção. O tamanho dos interstícios entre as partículas, que determinarão os canais por onde o ligante será retirado durante a extração, é maior para a mistura de pós de aço ABNT 316L. Certamente este fato facilita a extração para esta mistura, em comparação com a liga Fe-2%Ni.

Nos gráficos de distribuição acumulada e de distribuição fracional de tamanho de partículas (qualitativa) dos pós utilizados, percebe-se que todos apresentam um tamanho médio de partícula menor que 20 μm , adequados portanto para MPI. O pó de níquel é fornecido como tendo um tamanho médio de 4 μm , mas o gráfico da Figura 39 indica que o pico da distribuição fracional se encontra em torno de 3 μm , com um segundo pico de distribuição em torno de 11 μm . O pó de aço ABNT 316L atomizado a água também possui, além do pico em torno de 10 μm uma pequena fração do pó em torno de 2 μm .

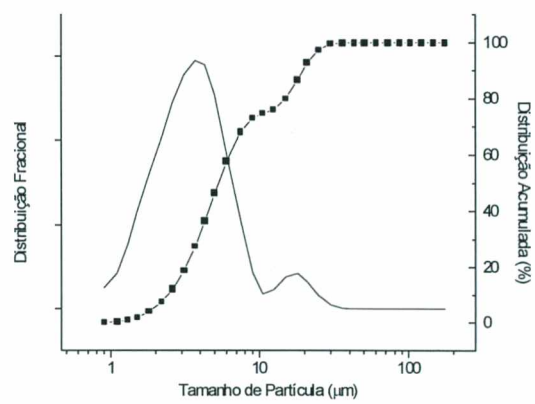
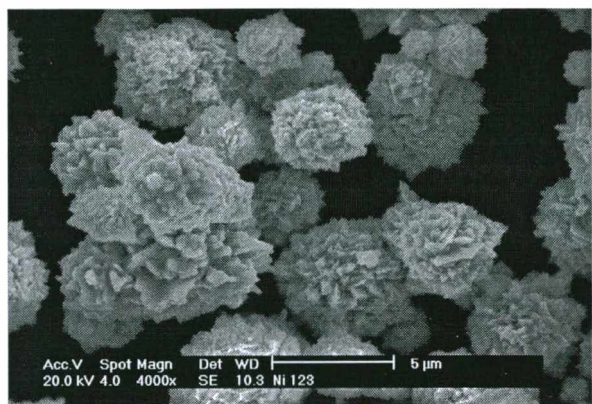


Figura 38 – Morfologia e distribuição granulométrica do pó de níquel carbonila INCO Ni 123

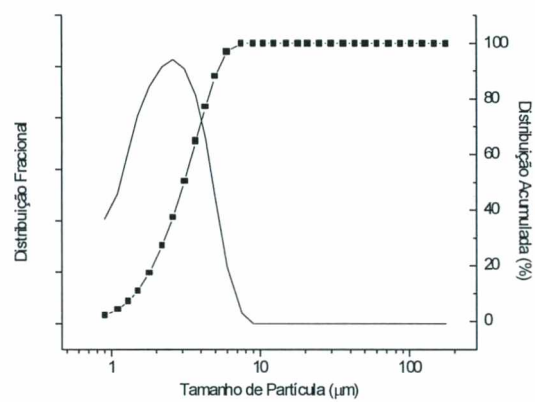
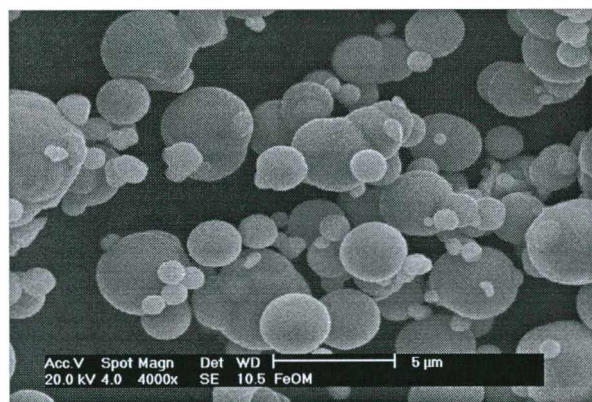


Figura 39 – Micrografia e distribuição granulométrica do pó de ferro carbonila BASF OM.

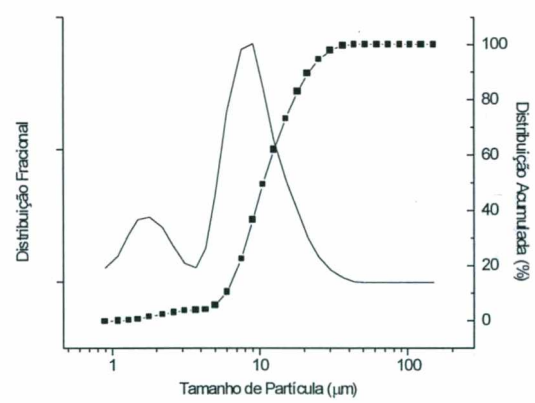
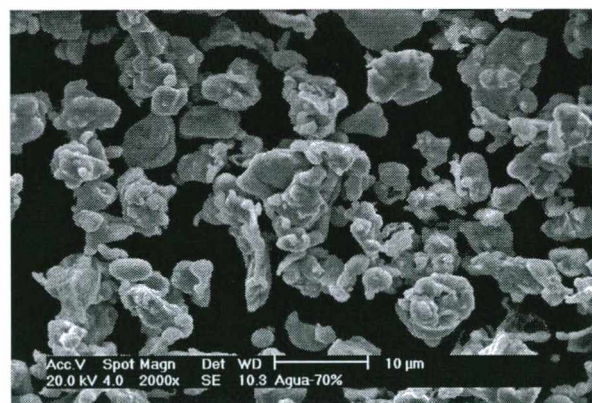


Figura 40 – Micrografia e distribuição granulométrica do pó de aço ABNT 316L tipo PM, atomizado em água.

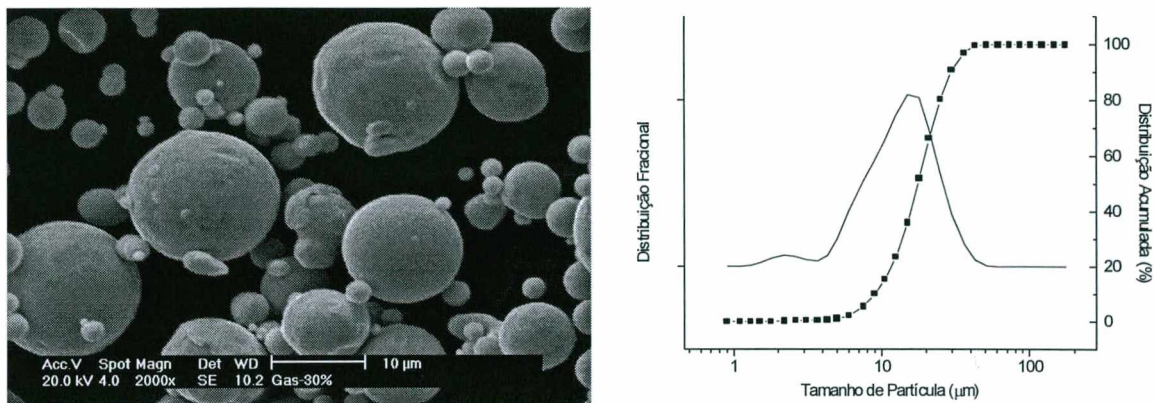


Figura 41 – Micrografia e distribuição granulométrica do pó de aço ABNT 316L tipo UFP, atomizado a gás.

6.1.2 - Caracterização dos ligantes

As curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) dos ingredientes do ligante estão exibidas nas Figuras de número 42 a 45. Para a parafina, Figura 42, a curva de perda de massa percentual praticamente não sofre alterações desde a temperatura ambiente até 178°C.

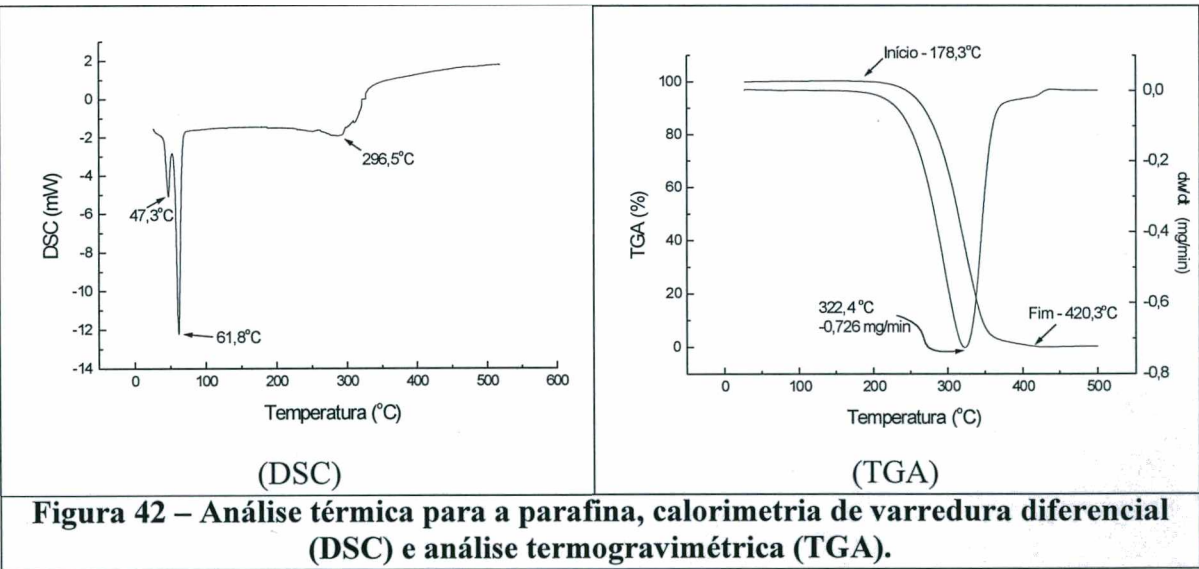


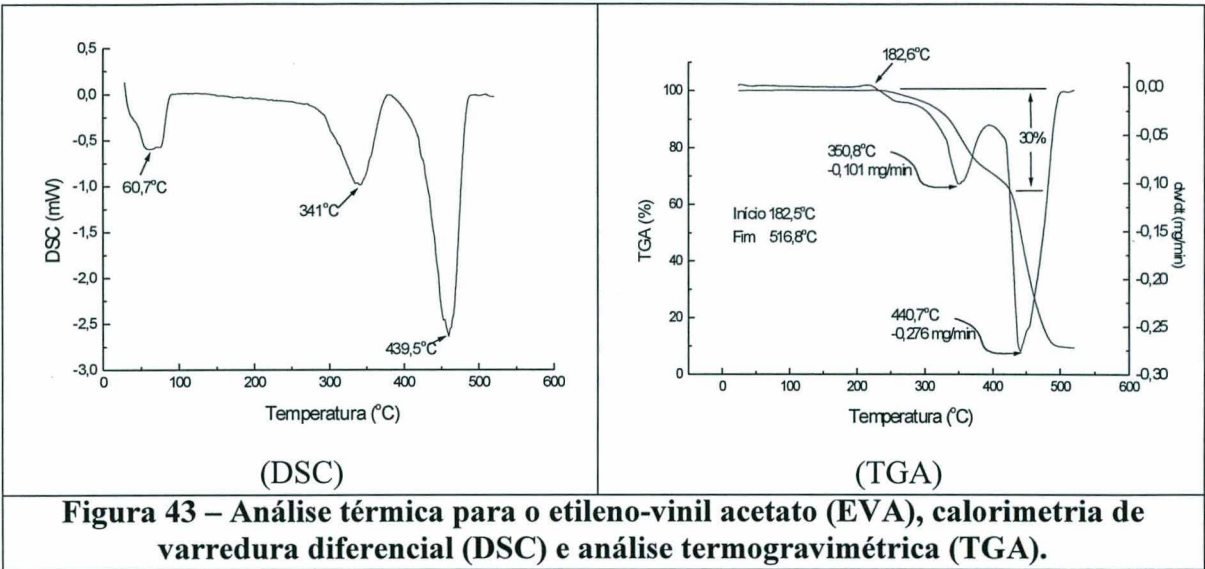
Figura 42 – Análise térmica para a parafina, calorimetria de varredura diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA).

Entretanto, a curva de DSC indica dois picos endotérmicos, e 47,3 e 61,8°C, certamente associados à fusão da parafina. Estes dois picos distintos se devem ao fato da parafina não ser uma substância pura, com um estequiometria bem definida, e sim uma mistura de hidrocarbonetos saturados com cadeias carbônicas que possuem entre 29 e 37 átomos de carbono [33]. A parafina utilizada para a composição desta massa de injeção sofre fusão completa em torno do segundo pico do gráfico de DSC, 61,8°C. Esta

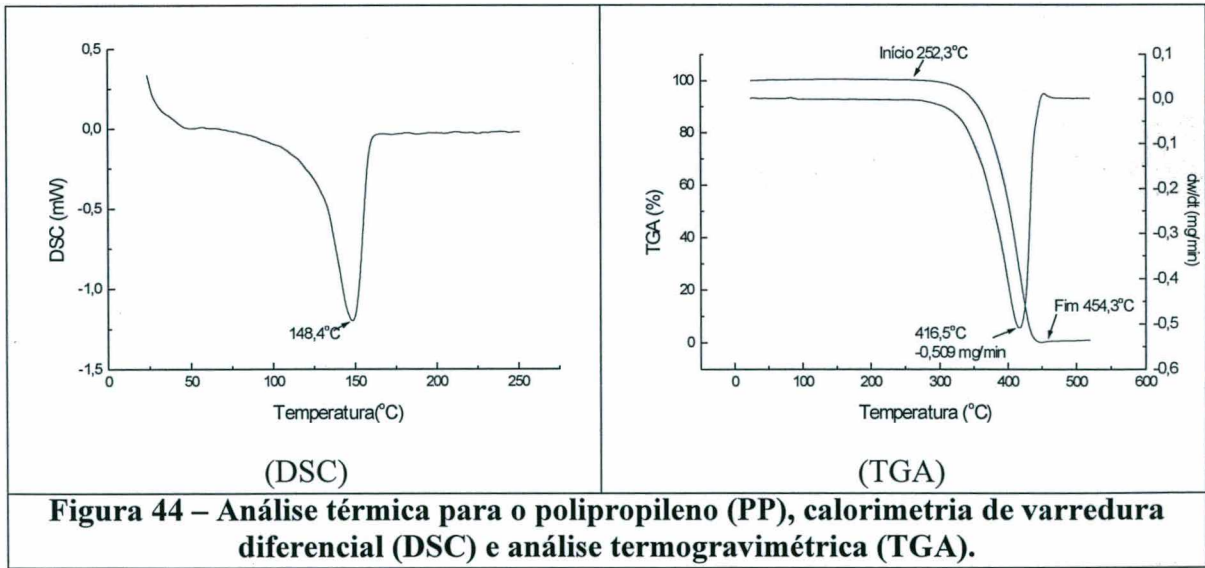
característica deve facilitar a dissolução da parafina no hexano em ebulição (68°C) utilizado na primeira etapa de remoção (extração por solventes). Entretanto, a presença da parafina fundida no interior do compactado pode produzir bolhas, rechupes e empenamento. A grande quantidade de polímero base (polipropileno) nesta massa de injeção, quando comparada as formulações da literatura [2,3,15] é necessária para garantir a retenção de forma do componente.

A evaporação da parafina torna-se um fenômeno importante a partir dos 180°C. A parafina começa a evaporar imediatamente após a fusão. Todavia, as primeiras moléculas evaporadas são aquelas de menor peso molecular. Daí o pequeno aporte energético necessário para sua evaporação e a pequena influência desta evaporação na curva de perda de massa. Com a evolução da temperatura, a evaporação das moléculas maiores incrementa a taxa de perda de massa, chegando ao máximo em torno de 322°C.

Para o etileno-vinil acetato (ou copoli (etileno-acetato de vinila), conforme a nomenclatura aceita pela IUPAC), Figura 43, a evolução da curva de DSC indica três picos endotérmicos, sendo o primeiro a 60,7 °C, que provavelmente está relacionado com algum aditivo de processamento do copolímero[34]. Na curva de TGA, nota-se uma perda de massa de 30% em torno de 350°C. Esta se deve à evolução de ácido acético do copolímero, o que nos permite estimar em torno de 43% o grau de substituição do acetato de vinila na cadeia básica do polietileno[44]. No final do programa de temperatura (520°C), percebe-se um percentual de resíduo de aproximadamente 9,5% em massa. Este resíduo deve incrementar a retenção de forma do compactado durante as fases finais da extração, embora possa ser prejudicial no controle do percentual de carbono na peça.



As curvas de calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria para o polipropileno (Figura 44) indicam a fusão do polímero base em 148°C, notadamente abaixo da temperatura de fusão da maioria dos polipropilenos disponíveis comercialmente. Este fato pode ser indicativo do pequeno comprimento de cadeia utilizado, o que facilita a termólise do polímero com um menor percentual de resíduos de carbono no compactado. Este valor de temperatura de fusão, inclusive, está mais próximo do polietileno de alta densidade (HDPE) do que do polipropileno [35]. A curva de taxa de extração exibe um ponto de inflexão em 416°C, mostrando um fenômeno similar àquele encontrado na parafina, ou seja, a decomposição/evaporação ocorrendo após a fusão com um apreciável intervalo de temperatura. A atmosfera passante de nitrogênio no ensaio dificulta a termólise e a decomposição oxidativa do polímero.



6.1.3 - Caracterização da massa de injeção

Os componentes utilizados para a realização dos experimentos preliminares foram confeccionados com a mistura Fe-2%Ni descrita na página 40. As curvas de calorimetria de varredura diferencial e de análise termogravimétrica para esta mistura, no estado injetado, estão mostradas na Figura 45.

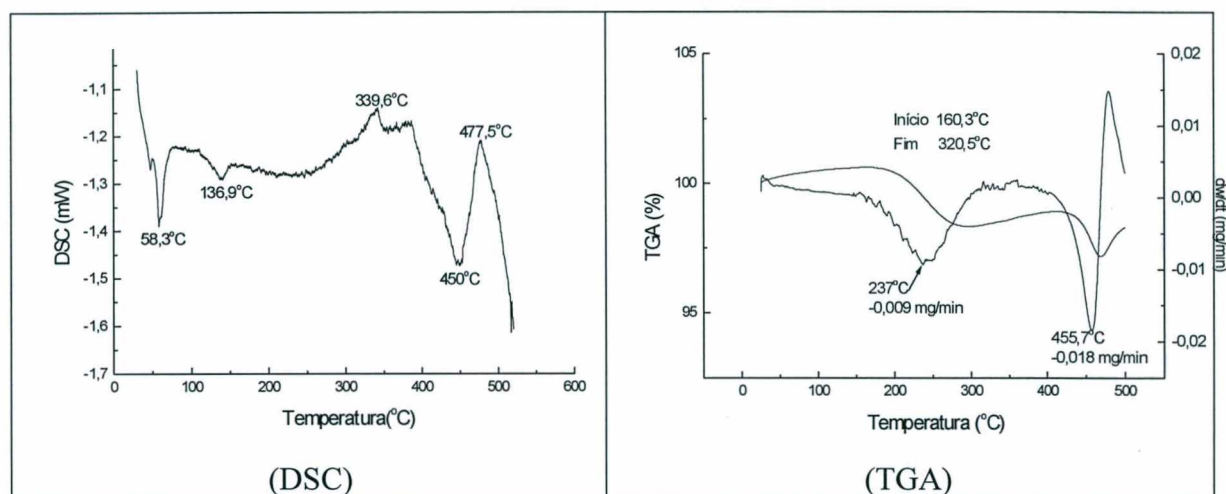


Figura 45 – Análise térmica para a massa de injeção Fe-2%Ni no estado injetado, calorimetria de varredura diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA).

Neste experimento evidencia-se o alto grau de imiscibilidade do sistema ligante, já que os picos característicos de cada componente continuam presentes nos gráficos de TGA e DSC da mistura. Um pequeno efeito de “antecipação” da temperatura de algumas destas reações se deve a presença do pó metálico na mistura, que altera sua condutividade térmica, aumenta a superfície do ligante e, de acordo com [36], pode ter um pequeno efeito catalítico sobre as reações. Este fenômeno está melhor visualizado na Figura 46.

Nos experimentos com amostras de aço ABNT 316L, forma utilizadas, como já descrito no procedimento experimental, peças com a extração por solventes realizada na empresa Steelinject. Os ensaios de DSC e de TGA para a mistura, já com a extração química realizada, estão mostrados na Figura 47.

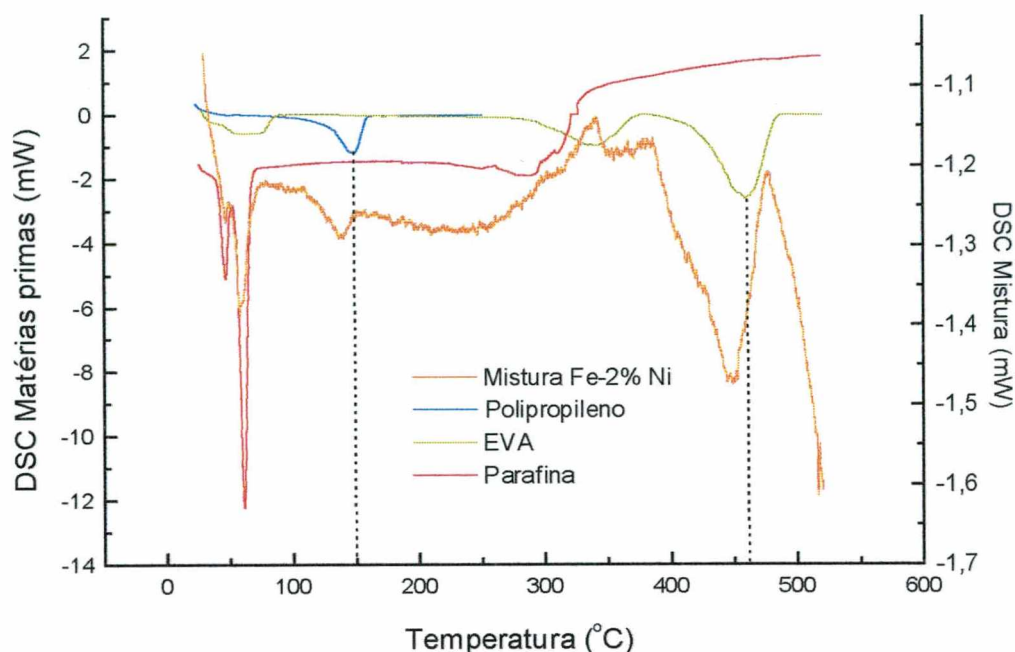
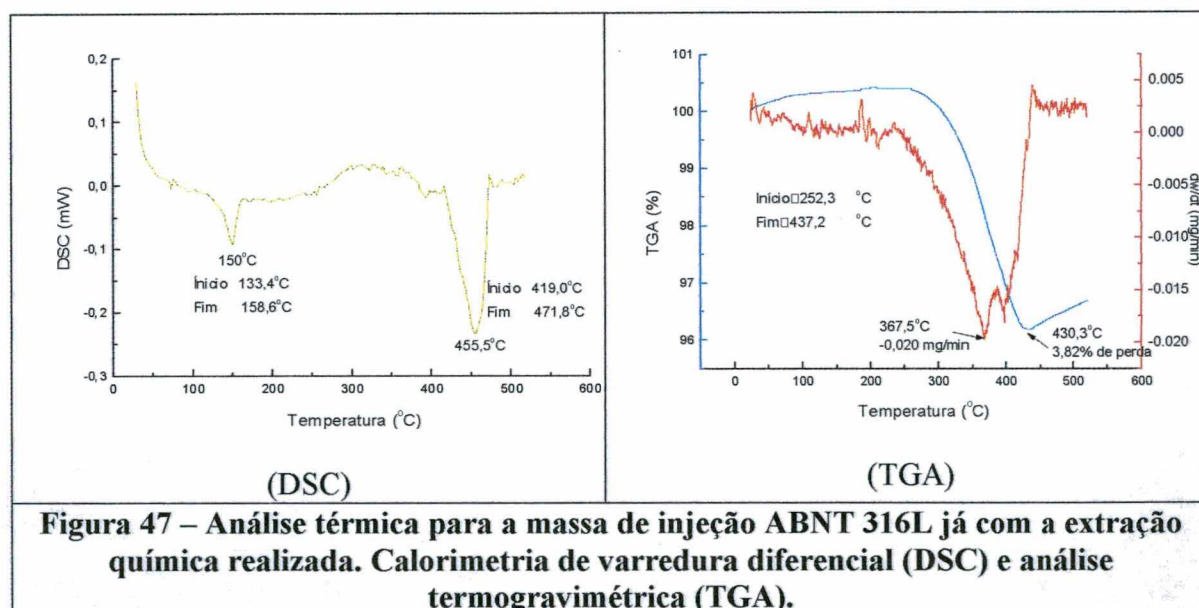


Figura 46 – Superposição das curvas de DSC das matérias primas do ligante e da mistura Fe-2%Ni, evidenciando um pequeno deslocamento dos picos.



Nestes gráficos podemos observar a ausência de transformações de fase e perda de massa em baixas temperaturas, porque os componentes do ligante de baixo peso molecular (parafina e aditivos) já foram solubilizados no hexano e retirados da amostra injetada.

6.2 – Resultados preliminares

Os experimentos preliminares com as amostras de Fe-2%Ni iniciaram-se em outubro de 1997, com o intuito de verificar a possibilidade de levar a termo um estudo sistemático com relação à extração dos ligantes em um reator de plasma funcionando com uma descarga elétrica em regime anormal. As amostras eram fragmentos de componentes injetados fornecidos pela empresa Steelinject, de Caxias do Sul, RS. Nestas amostras, não foi utilizado um ciclo prévio de extração química, significando que os componentes do ligante de baixo peso molecular continuavam presentes na peça. Este fato, apesar de impor dificuldades ao processo de extração, permitiu que uma ampla gama de informações iniciais fossem colhidas e utilizadas para o estudo posterior. Todos estes experimentos preliminares foram levados a termo em configuração catódica.

6.2.1 – Ciclo de extração com hidrogênio

Os experimentos iniciais foram levados a termo com uma descarga de hidrogênio puro. Procurou-se privilegiar a tensão da descarga em detrimento da pressão para atingir a temperatura necessária, já que a extração seria facilitada para baixas pressões [2,3,10,37]. Entretanto, quando a temperatura aumentava para valores acima de 280°C, os gases emitidos pela amostra ionizavam de maneira muito abrupta, provocando arcos e danificando-as. Por isso o ciclo era iniciado com o aumento da tensão até 500V (tensão de abertura da descarga em torno de 270V) e a temperatura aumentada através do aumento da pressão, utilizando o fluxo. O processo mostrou-se bem sucedido com pequenos fragmentos ($m < 0,8g$). Entretanto observou-se uma “capa” escura em torno da amostra, evidenciando o acúmulo de carbono. O ciclo destes experimentos seguiram, em linhas gerais, a seqüência esquematizada na Figura 48.

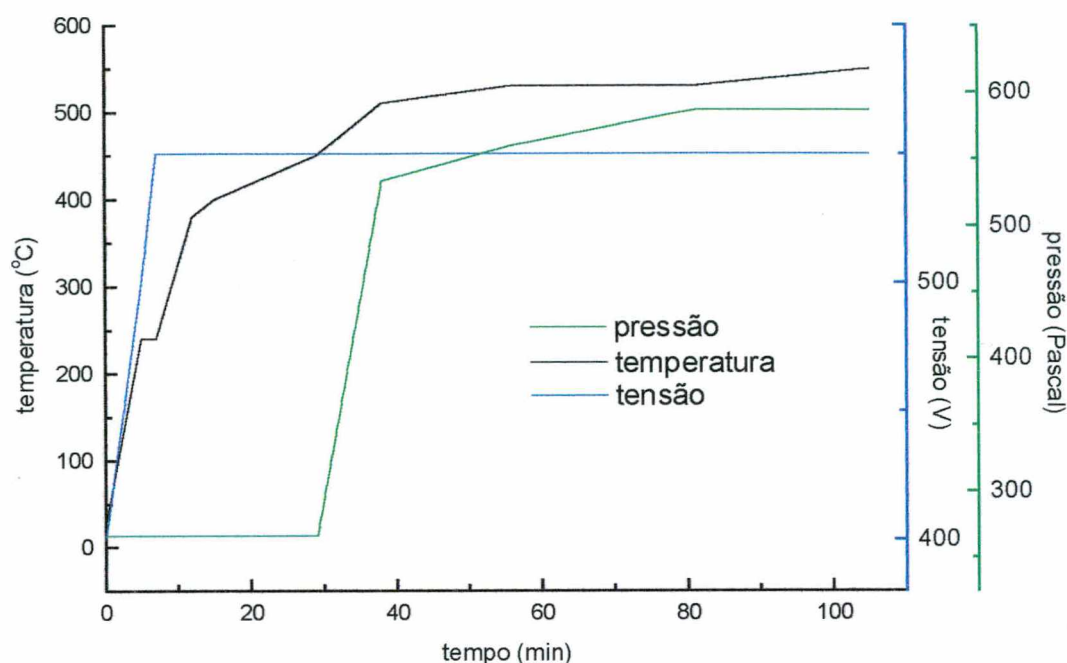


Figura 48 – Parâmetros iniciais para a extração em plasma

A perda de massa observada nas amostras menores indicou uma retirada total do ligante (em torno de 7,8% da massa inicial). Na Figura 49 podemos visualizar a micrografia de uma destas amostras, na qual não se detecta a presença de ligante.

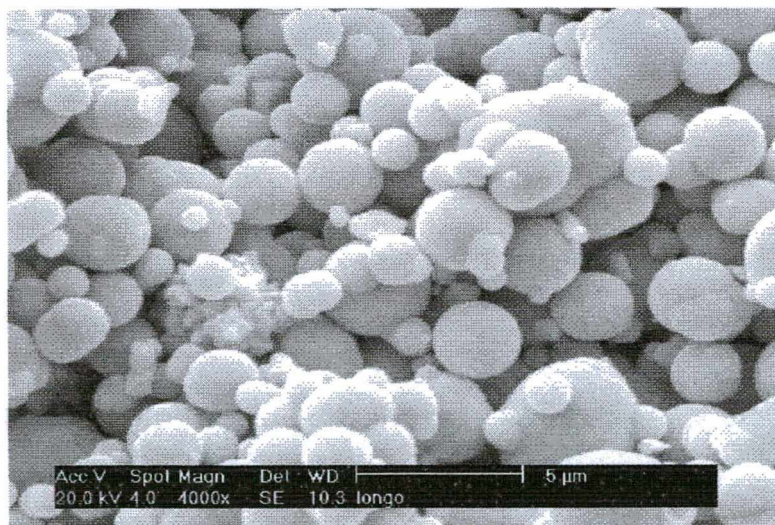


Figura 49 – Micrografia da amostra de Fe-2%Ni, após 100 minutos no plasma a 550°C. Notar a ausência de ligantes e a partícula de níquel carboníla à esquerda da figura.

A partir deste resultado, buscou-se a realização do mesmo ciclo em amostras com as dimensões próximas aos componentes finais ($m > 5,0$ g). Estas amostras apresentaram, a partir dos 120°C, deformação pelo próprio peso. Com o aumento da

temperatura ocorria a formação de bolhas que inflavam o componente até a explosão. Na Figura 50 visualiza-se a distorção apresentada pelo componente. O gás gerado no processo de extração têm dificuldade para sair do compactado, especialmente na superfície da amostra em contato com o cátodo. O acúmulo de gás sob a amostra quando o polímero base já está acima de sua temperatura de amolecimento causa uma espécie de “bolha” no componente. Isto fica evidenciado na Figura 51, onde visualiza-se a face inferior da bolha mostrada na Figura 50. Outro fato que reforça esta teoria é o fato da amostra se mover quando a taxa de aquecimento é muito alta, formando um “colchão de gases” na sua superfície inferior. Este fenômeno foi observado apenas nas amostras com extração prévia em solventes (série ABNT 316L), que permitia aos gases evoluídos escaparem pela rede porosa.

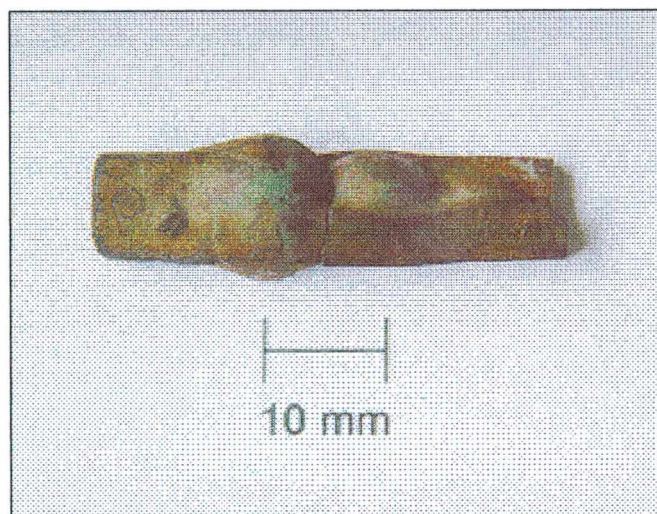


Figura 50 – Distorção no componente sem extração química. Superfície exposta à descarga.

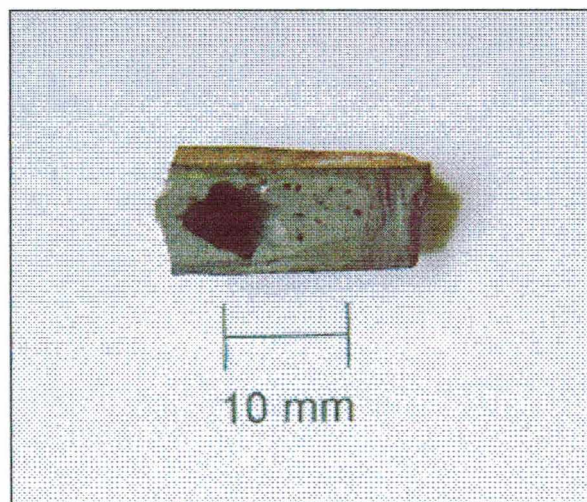


Figura 51 – Superfície da amostra em contato com o cátodo.

Uma explicação para este fenômeno seria o fato do cátodo estar mais aquecido que os gases em torno do componente. Num forno, a maior parte do calor chega até o componente por radiação e convecção, desde os elementos de aquecimento (resistência ou chama) até o suporte com as peças. Na extração em plasma, em configuração catódica, o cátodo é aquecido pelo bombardeio dos íons e neutros rápidos até uma temperatura maior que a peça a ser tratada, pelo fato desta possuir uma condutividade elétrica menor que o cátodo. Assim as amostras são aquecidas de baixo para cima, aumentando a pressão dos gases que ficam aprisionados sob a amostra. Além disso, os gases que são emitidos pela parte inferior da amostra naturalmente possuem maior dificuldade para sair, se acumulando sob o componente tratado. Outro efeito interessante observado foi a formação de uma “auréola” no cátodo, em torno do componente (Figura 52). Esta mancha tinha o aspecto de um resíduo carbonoso e a distância da amostra até a mancha variava com a pressão dentro do reator.



Figura 52 – Esquema em vista superior do cátodo com a marca tipo auréola

A realização de um ciclo de aquecimento lento, em torno de $5^{\circ}\text{C}/\text{hora}$, gerou uma película em torno do componente. Esta “pele” com o passar do tempo apresentava um engrossamento e escamava, promovendo arcos sobre o componente. A causa da formação desta anomalia sobre o componente não é bem conhecida mas é citada como um dos defeitos que ocorrem nos componentes moldados por injeção nos estágios finais da extração térmica [8].

Na micrografia da Figura 53 visualiza-se a película formada junto ao canal de injeção da amostra. A superfície abaixo da película está mostrada na Figura 54 e a superfície da película na Figura 55. A película parece ser “exsudada” da superfície da amostra, como se uma determinada parcela do ligante líquido fosse empurrada para fora devido ao aumento de pressão dos gases gerados no interior do componente. Ao atingir a superfície o líquido recebe o bombardeio dos íons. Ocorre então a evaporação dos componentes mais voláteis e a viscosidade deste líquido cresce até este se torna uma

película. Esta é como que “ressecada” pela descarga, fragiliza-se e quebra em várias partes.

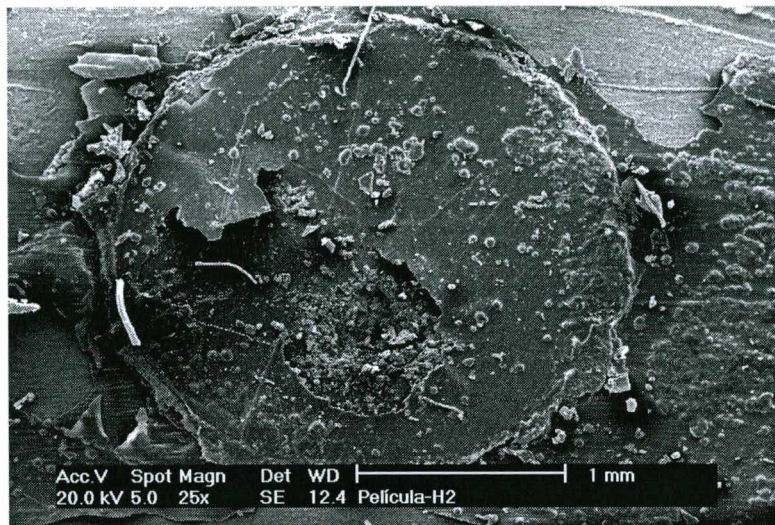


Figura 53 – Micrografia da “pele” sobre a amostra.

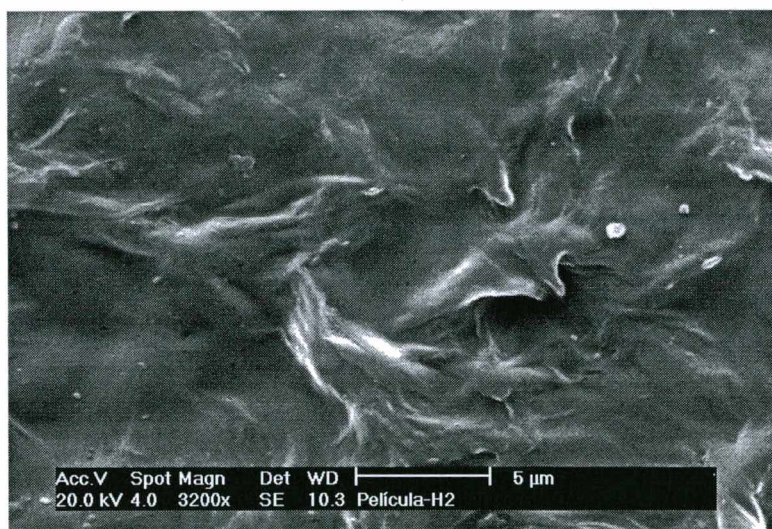


Figura 54 – Detalhe da “pele” sobre a amostra.

6.2.2 – Ciclo de extração com ar atmosférico

Como a descarga de hidrogênio puro não apresentou bons resultados na decomposição da parafina, procurou-se uma descarga mais “agressiva”, com um grau de dissociação maior. A literatura disponível [38,39] cita as descargas com oxigênio com um grau de dissociação de 3 a 20%. Sendo o átomo de oxigênio muito reativo, procurou-se ofertá-lo na descarga para incrementar a quebra das cadeias carbônicas do ligante. A primeira tentativa neste sentido foi a abertura da descarga com o ar atmosférico, captado do ambiente. O controle da temperatura se mostrou difícil neste

modo, já que o sistema tinha uma capacidade limitada de bombeamento e a pressão mínima na câmara era em torno de 60 Pa (0,45 Torr) com o fluxímetro de 500 sccm totalmente fechado. Nesta pressão foi praticamente impossível manter a temperatura abaixo de 110°C, para evitar o amolecimento do ligante e a manter a geometria do componente.

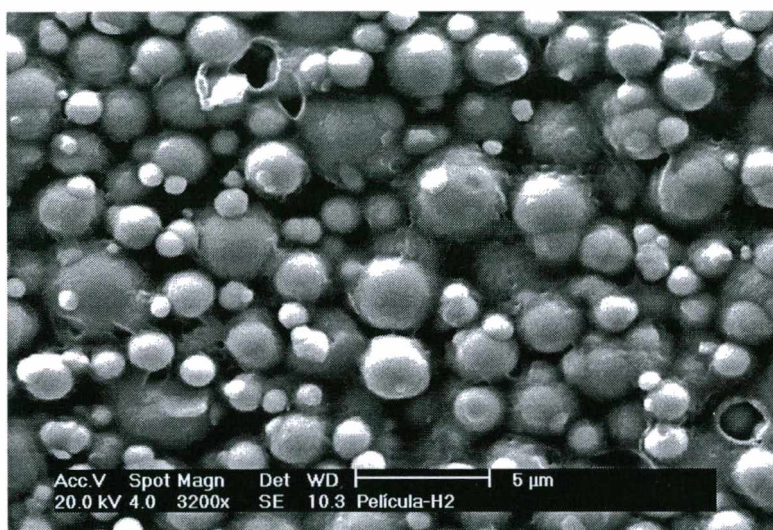


Figura 55 – Superfície da amostra abaixo da escamação.

6.2.3 – Ciclo de extração com N_2 -10% H_2

A próxima alternativa foi o uso da mistura N_2 -10% H_2 , com a disponibilidade de cilindros de gás com esta mistura na Divisão de Plasma do Laboratório de Materiais. Os problemas de manutenção da descarga em baixas temperaturas com a esta mistura também impossibilitaram a construção de um ciclo que pudesse efetuar a decomposição dos componentes do ligante com baixo peso específico (parafina).

6.2.4 – Ciclo de extração com oxigênio

Numa etapa seguinte, a descarga efetuada com o oxigênio puro, com pureza de 99,95%. A tensão de abertura desta descarga era sempre muito alta (~460V), mas podia ser mantida com tensões muito menores, em torno dos 350 V. Apesar da dificuldade na manutenção da baixa temperatura persistisse, esta descarga se mostrou bem mais “ativa” que as anteriores, inclusive gravando o resíduo (aureola) sobre o cátodo, a partir dos 350°C, reforçando os indícios que o resíduo tinha origem carbonosa. Os parâmetros da

descarga que forneciam este valor de temperatura e que permitiram a gravura dos resíduos sobre a peça e o cátodo estão na Tabela XI.

Tabela XI – Parâmetros para a descarga de oxigênio.

Corrente (mA)	Tensão (V)	Fluxo (sccm)	Pressão (Pa)	Temperatura
410	347	50	148 (1,11 Torr)	367°C

A impossibilidade de manter e controlar a descarga em baixas temperaturas fez com que estes experimentos não fossem conclusivos, no que se refere a perda de massa do componente em função dos parâmetros da descarga (pressão, fluxo, tensão e composição do gás) e das respostas do sistema (temperatura e corrente). Entretanto, algumas conclusões puderam ser extraídas.

- 1) A geometria do componente é um dos fatores de maior importância na extração de ligantes em todos os métodos revistos no capítulo 2 e também o é na remoção dos ligantes no plasma.
- 2) A descarga luminescente em regime anormal mostra-se adequada para a retirada dos ligantes, desde que se otimize seus parâmetros.
- 3) A ação do plasma não se restringe ao papel de forno com atmosfera controlada. Ocorrem reações em baixa temperatura onde não são observadas quaisquer tipos de transformações nos ensaios de análise térmica. Isto é um indicativo de que o plasma uma fonte de espécies químicas diferenciadas que atuam sobre a extração, intensificando as reações de decomposição do ligante.

Neste ponto, torna-se necessário um delineamento experimental que caracterize de maneira mais completa os mecanismos envolvidos com um número maior de amostras e com algumas condições de repetibilidade.

6.3 – Experimentos com ABNT 316L

Após os primeiros experimentos com amostras de Fe-2%Ni, optou-se pela realização de um estudo mais detalhado do processo de extração de ligantes via plasma em um material com maior interesse tecnológico para a indústria, o aço inoxidável ABNT 316L. Para levar a termo este estudo e facilitar o trabalho de remoção do ligante no reator de plasma, as amostras foram recebidas com a extração em hexano realizada na Steelinject, conforme detalhado no capítulo 4,. A geometria destas amostras é aquela apresentada na Figura 30 do capítulo 4. Este estudo deve comparar o ciclo de extração

de ligantes utilizado nesta empresa com a nova tecnologia em termos de tempo de processamento e teor de carbono residual. Além disso, a investigação deve prever formas de monitorar em tempo real a extração dos ligantes, de modo que para diferentes condições de processamento e materiais, as variáveis do processo pudessem ser ajustadas para alcançar os objetivos de produção. Um terceiro objetivo seria comprovar o papel do plasma como ferramenta físico-química na extração, com atuação diferenciada com relação a um forno a vácuo.

6.3.1 – Comparação entre forno, TGA e plasma

As amostras injetadas de aço ABNT 316L foram submetidas ao seguinte delineamento experimental; tratamento em plasma de H_2 , realização de 4 níveis de temperatura (250, 300, 350 e 400°C) cada qual em 4 tempos diferentes (15, 60, 120 e 240 minutos). A perda de massa das amostras em cada uma delas é monitorada através da medida da massa antes e depois do tratamento e as variáveis do sistema (pressão, corrente tensão e fluxo) são registradas manualmente numa planilha.

O ensaio de Termogravimetria (TGA) serve, neste delineamento, para comparar o comportamento térmico da mistura de injeção sem os componentes de baixo peso molecular. Este dado comparativo se torna importante na medida em que descreve as transformações em massa que ocorrem no material ao longo de um ciclo de temperatura controlado. Como o ensaio é feito com amostras muito pequenas (em torno de 50 mg) numa termobalança (Shimadzu TGA 50, descrita no procedimento experimental) praticamente não existem os efeitos de inércia térmica associados às amostras em forno. A mudança de comportamento das amostras no reator só podem então ser atribuída à presença da descarga elétrica luminescente em regime anormal.

Os resultados encontrados para a perda de massa no reator encontram-se no gráfico da Figura 56. Os pontos para estes gráficos são o resultado da média de três medidas e a barra de erros está associada com a média dos desvios das medidas. A taxas de aquecimento iniciais foram mantidas em torno de 10°C/min, através do ajuste dos parâmetros da descarga (pressão e tensão).

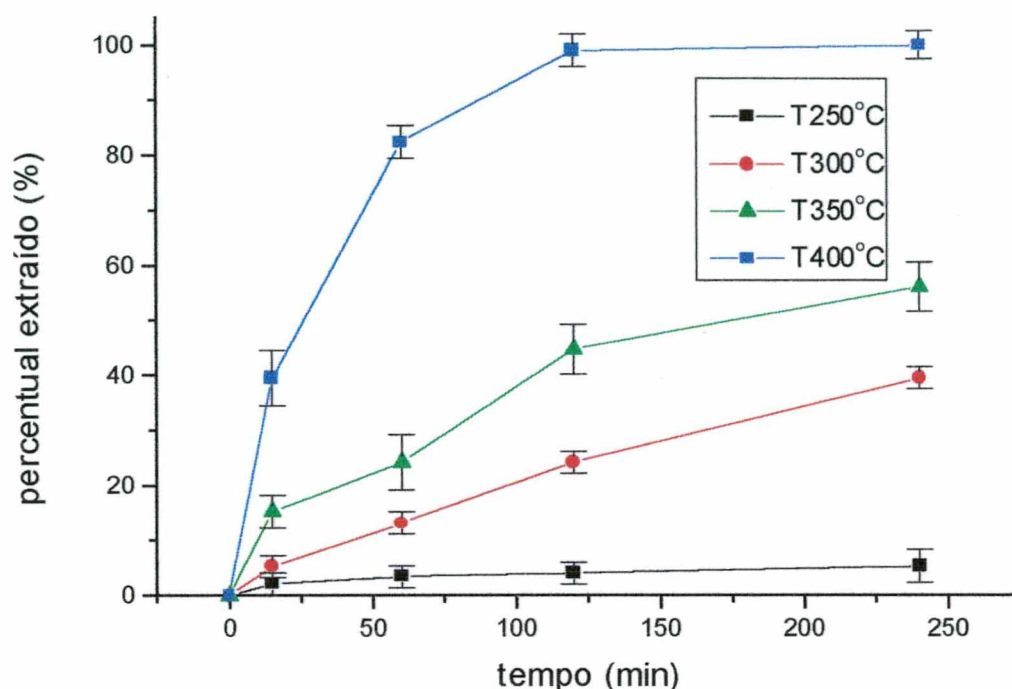


Figura 56 – Percentual de ligante extraído em função do tempo e da temperatura de tratamento.

A observação do gráfico na Figura 56 nos leva a considerar a influência da temperatura no processo. Para uma hora de tratamento na temperatura de 400°C, 80% do ligante já foi extraído da amostra. Entretanto, mesmo para baixas temperaturas, os resultados de perda de massa se mostraram superiores aos encontrados nos ensaios de análise térmica. A comparação direta entre os resultados do plasma e da análise térmica, todavia, não são possíveis. O ensaio de TGA foi executado com uma taxa de aquecimento, enquanto o ensaio em reator foi realizado com patamares de temperatura. Além disso, as atmosferas de processamento são diferentes. Para realizar uma comparação entre o processo a plasma e o processo exclusivamente térmico em forno, foi montado o dispositivo experimental esquematizado na Figura 34. Os valores de pressão e fluxo de H_2 na câmara do forno foram iguais as utilizadas no ensaio com plasma. Os resultados obtidos no forno estão comparados com a extração em plasma na Tabela XII.

Tabela XII – Percentual de ligante extraído no forno adaptado

	250°C Pressão: 215 Pa Fluxo: 100 sccm	300°C Pressão: 215 Pa Fluxo: 100 sccm	350°C Pressão: 215 Pa Fluxo: 100 sccm	400°C Pressão: 215 Pa Fluxo: 100 sccm
60 minutos	1,3%	3,2%	3,9%	31,6%
240 minutos	1,1%	4,7%	8,4%	41,3%

A simples comparação (tabela XII) destes valores com as curvas de perda de massa obtidas por termogravimetria mostram um incremento no percentual extraído nas temperatura de 250 e 300°C, certamente devido a maior taxa de aquecimento e ao uso do vácuo, que facilita a remoção dos produto da degradação do ligante. Para temperaturas maiores o efeito da massa e da geometria da amostra começam a preponderar. As amostras utilizadas no forno e no plasma possuem uma massa em torno de 9,15 gramas e a amostra utilizada no ensaio de TGA possui 8,38 miligramas. Por isso os dados de TGA apresentam maior perda de massa nas temperaturas acima de 300°C.

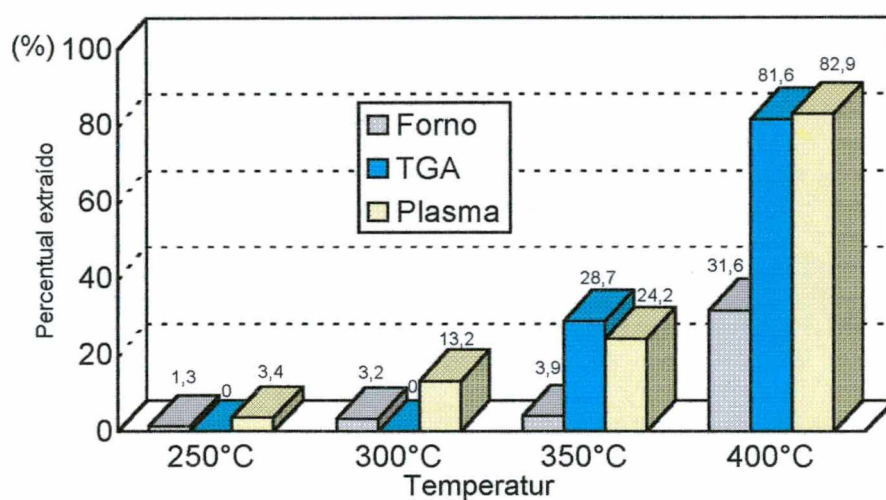


Figura 57 – Comparação entre as perdas de massa observadas no forno, no ensaio de TGA e no plasma, para um tempo de 60 minutos (exceção TGA).

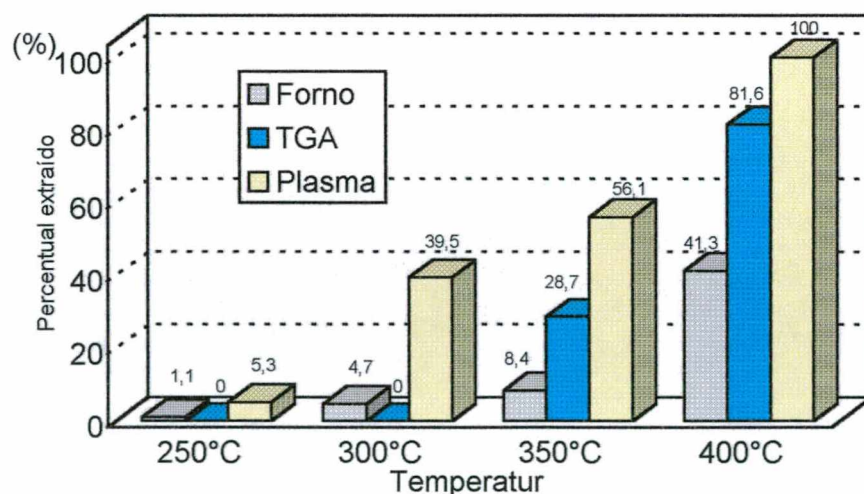


Figura 58 – Comparação entre as perdas de massa observadas no forno, no ensaio de TGA e no plasma, para um tempo de 240 minutos (exceção TGA).

Quando comparamos os valores da extração obtidos no ensaio de TGA e no forno evacuado sob fluxo com os resultados em plasma notamos que a extração no

reator apresenta valores de extração superiores. Apenas em 350°C, uma hora de tratamento, a extração em TGA mostrou um valor equiparável ao plasma. Notadamente em temperaturas abaixo de 350°C o plasma se mostrou com uma eficiência superior. Como os demais efeitos foram mantidos constantes (pressão e fluxo) podemos afirmar com segurança que em uma descarga luminescente anormal, com gás H₂, em configuração catódica, ocorre a formação de espécies ativas (atômicas, moleculares e radicalares) que ativam o fenômeno da decomposição dos ligantes orgânicos utilizados no processo de moldagem de pós por injeção. Estas comparações ficam melhor visualizadas nos gráficos das Figuras 57 e 58 para 60 e 240 minutos, respectivamente.

Os experimentos realizados no reator de plasma tiveram uma taxa de aquecimento até a temperatura de patamar de 10°C/min. O controle da taxa era realizado através do controle de tensão e pressão do sistema. Três níveis de temperatura programados para integrar deste delineamento (450, 500 e 550°C) não puderam ser implementados com esta taxa de aquecimento devido ao surgimento de escamações, que soltavam-se da superfície da amostra e formavam pontas. A formação de arco voltaico era inevitável e as amostras eram perdidas, ocasionalmente acompanhadas danos na ponte retificadora e no multímetro que media a corrente do sistema. Esta depósito formado é idêntico ao gerado nas amostras de Fe-2%Ni conforme discutido anteriormente na seção 6.2.1.

6.3.2 – Comparação com os modelos.

Ao comparar-se os modelos de extração expostos no capítulo 3 com os resultados da extração em plasma, nota-se que o processo de extração em plasma também apresenta a dependência linear entre o percentual de ligante extraído e a raiz quadrada do tempo, conforme pode ser visualizado no gráfico da Figura XX. Nas temperaturas de 250, 300 e 350°C, o coeficiente de correlação “R” entre a melhor reta (escolhida pelo software Origin 4.1®) e os dados experimentais foram de 0.98153, 0.98305 e 0.99018 respectivamente. Na curva de perda de massa para a temperatura de 400°C, foram observadas duas regiões distintas de extração, cujas melhores retas interceptam-se no ponto correspondente a um tempo de extração de 90 minutos. Em torno deste ponto a taxa de extração diminui sensivelmente, provavelmente em

decorrência do esgotamento do ligante e do maior percurso que os gases de decomposição devem percorrer para sair do compactado poroso.

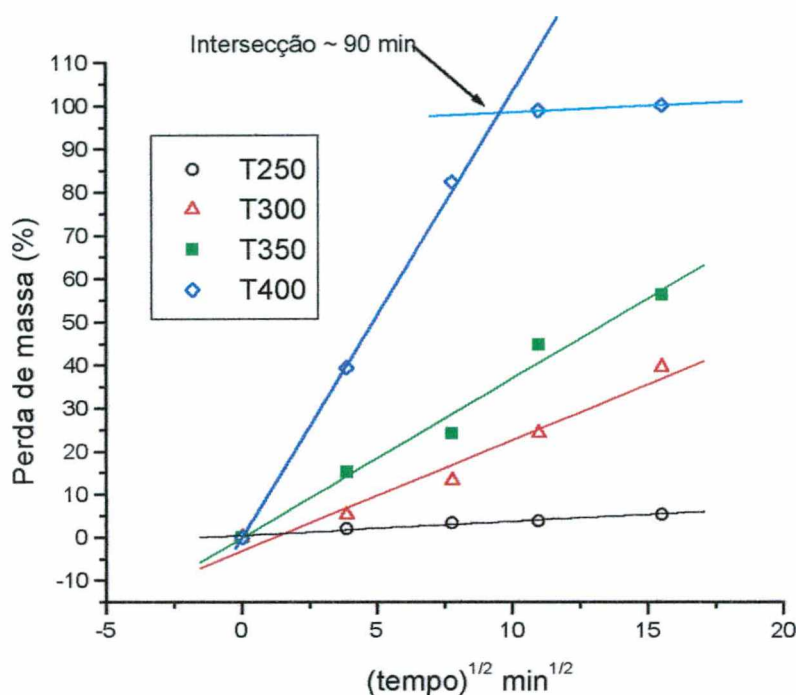


Figura 59 – Perda de massa X raiz quadrada do tempo

A mudança no regime da extração em torno de 90 minutos, para a temperatura de 400°C, sugere que este ponto pode indicar o momento em que a taxa de aquecimento podem ser aumentada para compensar a diminuição da quantidade de ligante retirado da amostra. O ciclo de pré sinterização poderia, então, iniciar-se neste momento. Posteriormente, neste trabalho, a técnica de espectroscopia ótica de emissão confirma estas observações.

6.3.2 – Evolução da estrutura porosa.

As amostras tratadas por 4 horas, nas temperaturas de 250 e 350°C em plasma e em forno evacuado foram submetidas a ensaios de porosimetria de intrusão de mercúrio. Estes ensaios tiveram como objetivo avaliar a evolução da estrutura porosa na extração em plasma, em comparação com o ciclo de remoção em forno e com a bibliografia disponível [40, 41, 42].

A curva de intrusão de mercúrio para a amostra injetada e para a amostra submetida à extração química estão apresentadas na Figura 60.

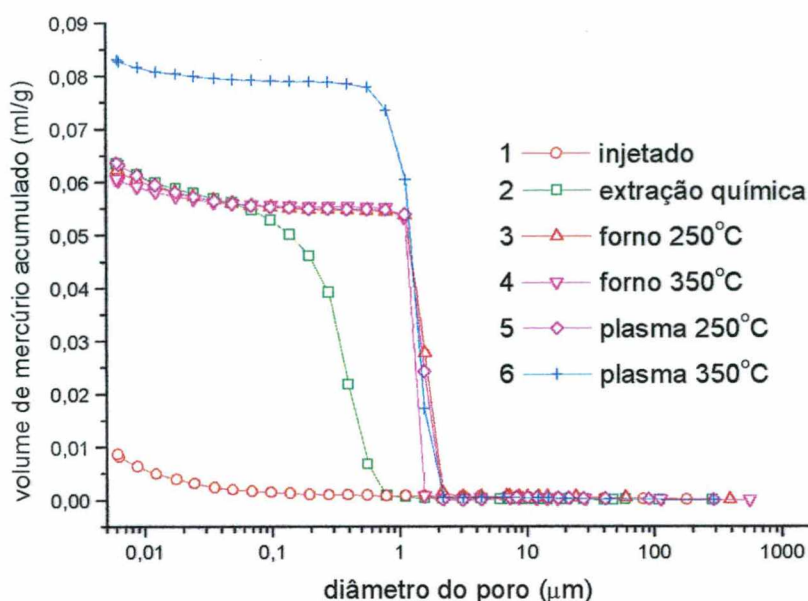


Figura 60 – Curvas de porosimetria de mercúrio para as amostras tratadas no forno e no plasma.

Na curva 1 os resultados mostram que o componente no estado injetado não apresenta porosidade comunicante, como é o esperado. O pequeno aumento no volume de mercúrio acumulado para pequenos diâmetros (altas pressões de intrusão) nesta amostra é causado pelo preenchimento da rugosidade superficial da amostra. Este efeito é observado em todas as curvas obtidas. A curva 2 representa a amostra submetida ao ciclo de extração em hexano, portanto com a estrutura porosa das amostras tratadas no reator e no forno. A estrutura porosa começa a ser preenchida a partir de $0,8 \mu\text{m}$, com a maior parte do volume de poros em torno de $0,3 \mu\text{m}$. O fim da percolação só vai ocorrer em torno de $0,07 \mu\text{m}$, indicando que estas amostras devem possuir uma fina rede de poros de diâmetro pequeno. As curvas de extração em forno a 250°C e 350°C e em plasma a 250°C (3, 4 e 5) apresentam um comportamento quase idêntico com respeito a porosidade. O diâmetro crítico destas estruturas está em torno de $1,5 \mu\text{m}$, com o fim da percolação em torno de $0,7 \mu\text{m}$. A partir deste tamanho de poros não ocorre nenhuma variação significativa no volume de mercúrio acumulado na amostra, o que indica que os poros existentes se encontram todos nesta estreita faixa de tamanho. A diferença entre a forma da distribuição dos poros entre a extração química e a extração térmica se deve ao fato do ligante, quando aquecido além de sua temperatura de amolecimento tornar-se líquido e escoar, preenchendo preferencialmente os poros de menor tamanho, já que possuem uma pressão capilar maior que os poros maiores. A parte da curva que

representa a extrusão do mercúrio indica que no interior da amostra existem poros maiores que o diâmetro crítico.

Na curva da amostra submetida a extração em plasma a 350°C (6) percebe-se que o diâmetro crítico da estrutura permanece o mesmo porém, como o nível de perda de massa desta amostra é apreciavelmente maior que os anteriores, a estrutura porosa se mostra mais evoluída. A curva de extrusão indica que os poros da amostra possuem um comprimento maior que os anteriores. Entretanto, a forma da curva indica que não existem diferenças significativas entre a evolução da estrutura porosa na extração térmica e na extração em plasma. Isto reforça a idéia de que a descarga elétrica luminescente e a espécies ativas formadas tem uma ação de superfície nas amostras. Esta superfície seria a área externa e na superfície dos poros maiores dentro do injetado. Aparentemente, o ligante que se encontra em poros menores que 0,8 μm , para estas amostras de ABNT 316L, não é afetado pelo fato da extração estar sendo realizada por via térmica ou por plasma.

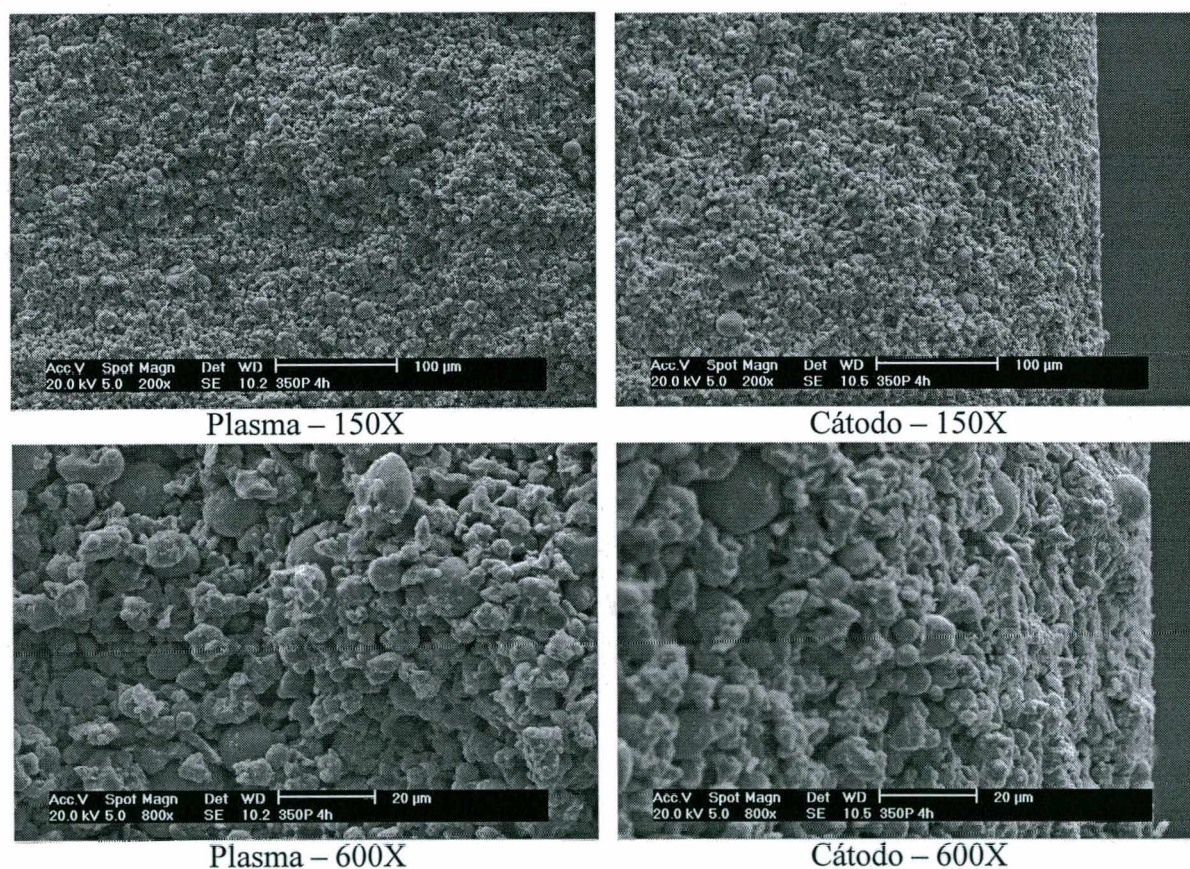


Figura 61 – Comparação entre as superfícies da amostra em contato com o cátodo e exposta ao plasma.

As micrografias na Figura 61 exibem a microestrutura das amostras submetidas a extração em plasma, a 350°C durante quatro horas. Nestas visualiza-se a superfície da amostra em contato com o cátodo aquecido e a superfície exposta a descarga elétrica. A distribuição do ligante junto ao cátodo é mais contínua, evidenciando a formação de uma fase líquida que, por ação da gravidade, acumula-se na parte inferior da amostra. O acúmulo na parte exposta ao plasma é mais poroso, indicando evaporação no interior dos poros e recondensação junto a superfície. Cabe ressaltar que na extração em plasma, o ligante residual na amostra adquire um aspecto ressecado, quanto comparado com a extração térmica. Certamente isto está relacionado com as reações físico-químicas que ocorrem com o polímero exposto à descarga luminescente.

6.4 – Caracterização do processo

6.4.1 – Curvas de operação do reator

Para cada um dos ensaios de extração em plasma foram registrados os parâmetros de operação do reator. O ciclo de aquecimento das amostras até a temperatura de tratamento foi de aproximadamente 10°C/min. Nestes registros, percebeu-se o aumento da condutividade do plasma com a temperatura, provavelmente devido ao aumento da emissão de elétrons secundários. A relação entre a corrente e a temperatura apresentou-se aproximadamente linear, com já havia sido observado por Batista[14] para este tipo de reator. A instabilidade na descarga no início dos ensaios, que já é comum, foi agravada pela grande quantidade de micro arcos que se formavam sobre a amostra. O ajuste cuidadoso da tensão e da pressão (fluxímetro e válvulas) permitiu que as temperaturas programadas nos ensaios pudessem ser alcançadas. Uma idéia de como os parâmetros da descarga variavam durante os ciclos de extração pode ser visualizada na Figura 61. Nesta Figura estão apresentados os parâmetros da descarga para uma temperatura de processamento de 400°C. Como o controle das variáveis é manual, o ciclo térmico imposto tem que ser continuamente ajustado para a obtenção de uma taxa de aquecimento e de um patamar de temperatura aproximadamente constantes. Fica como uma sugestão para estudos futuros que se fixem como parâmetros de estudo apenas as variáveis independentes do processo (fluxo, pressão e tensão). A temperatura depende de todas estas variáveis, mais da composição do gás, do tipo de material do

cátodo, sua emissividade térmica e eletrônica, além da posição na qual é realizada a medição.

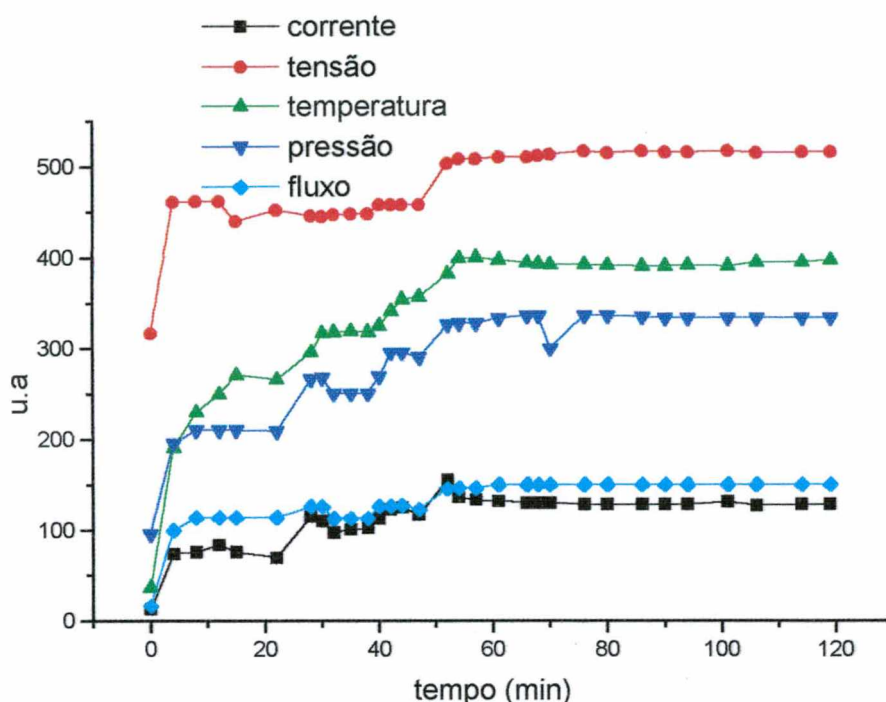


Figura 62 – Evolução dos parâmetros da descarga - 400°C

6.4.2 – Espectroscopia ótica de emissão

Com o objetivo de identificar possíveis espécies emissivas formadas na descarga durante o processo de extração de ligantes, os espectros de emissão foram adquiridos para todas as condições de temperatura estudadas. A análise espectral para o plasma em 400°C sem as amostras está exposta na Figura 63. Em todas as outras temperaturas estudadas, estes mesmos picos e bandas foram encontrados. Para realizar um controle das espécies formadas no processo de extração, foram adquiridos também espectros do plasma de hidrogênio sem as amostras, com os mesmos valores de temperatura, pressão, tensão e fluxo, Figura 64. Neste espectro, o banda CH ($A^2\Delta-X^2\Pi$) aparece nitidamente. Para descobrir quais bandas diferiam significativamente entre os espectros do plasma com e sem amostra, as curvas espectroscópicas foram divididas. O objetivo desta operação foi encontrar uma espécie que pudesse representar a destruição dos hidrocarbonetos presentes no ligante e pudesse então ser usada para monitorar o processo de extração. Para todos os espectros obtidos, em todas as temperaturas, para a faixa de 300 até 500 nm de comprimento de onda, a única banda que se mostrou-se

nitidamente diferente foi o pico principal da banda CH ($A^2\Delta-X^2\Pi$), em 431,0 nm. O resultado desta divisão entre curvas, para a curva de 400°C está apresentada na Figura 65.

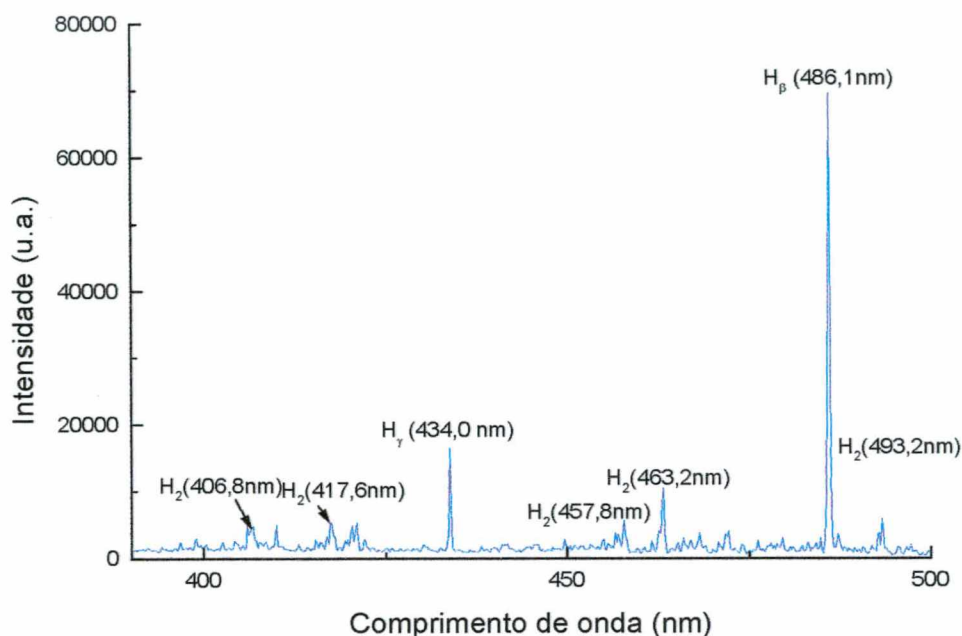


Figura 63 – Espectro do plasma, 400°C, sem amostra

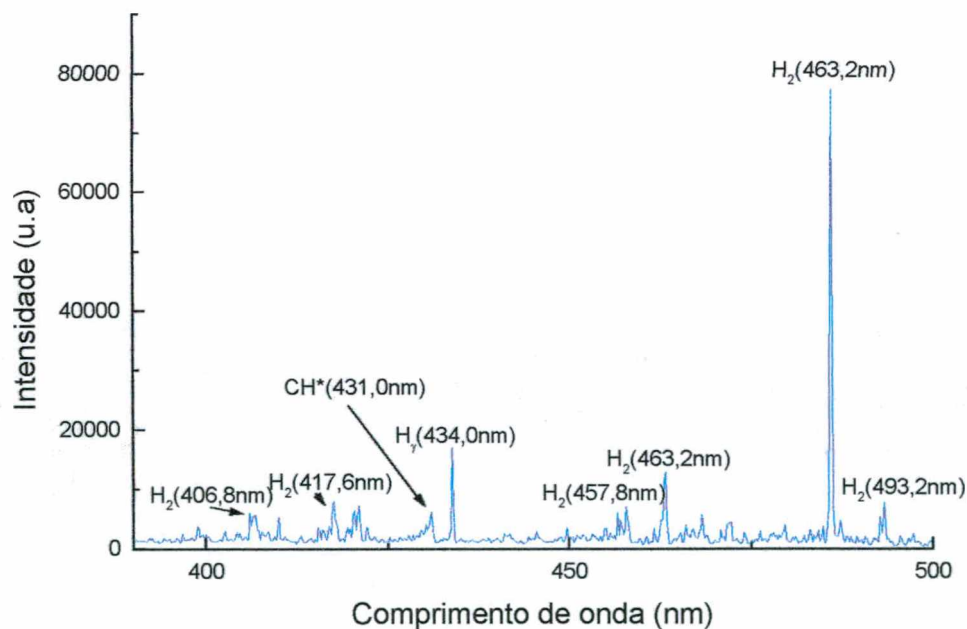


Figura 64 – Espectro do plasma, 400°C, com amostra

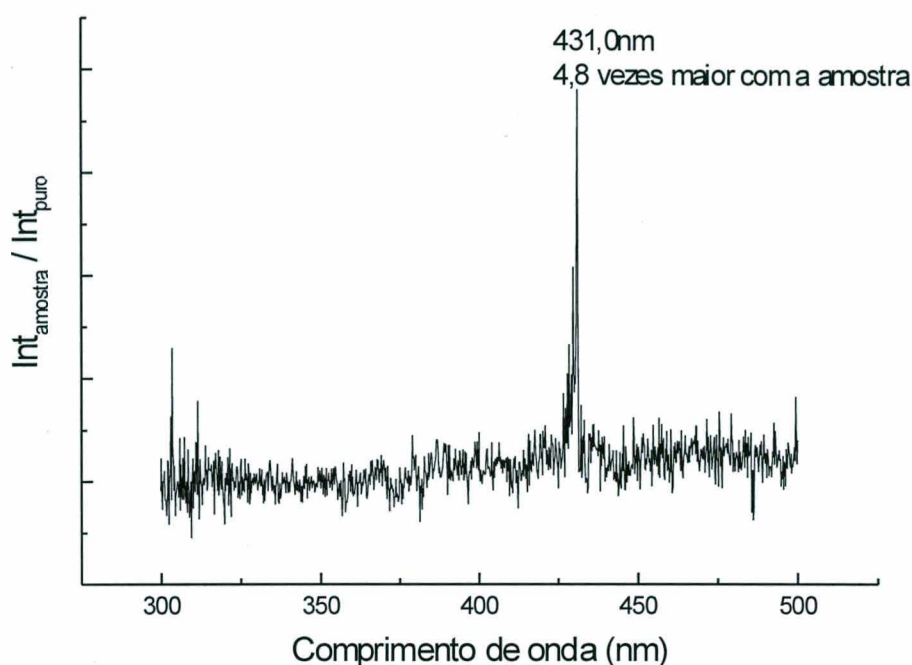


Figura 65 – Relação entre os espectros do plasma com e sem amostra, em 400°C

Uma vez identificada a banda, monitorou-se a sua evolução com o tempo de ensaio, para uma mesma temperatura. Para as temperaturas de 250 até 350°C, tempo de 4 horas, não houve nenhuma alteração significativa na intensidade da banda CH* que pudesse ser relacionada com a retirada do ligante do compactado. Provavelmente, a evolução dos gases de decomposição era pequena e contínua, já que não permitia ao equipamento registrar as variações que ocorriam.

Na temperatura de 400°C, entretanto, o ligante esgota-se tão rápido que podemos relacionar sua decomposição com a evolução da banda CH*. De fato, na Figura 66 podemos observar claramente a diminuição da intensidade da banda CH* com o aumento do tempo. Para detectar o ponto de inflexão desta curva, ela foi “fitada” por uma gaussiana e então obtida sua derivada. Este valor (em torno de uma hora e meia) foi ensaiado para verificação da perda de massa. Para os três ensaios realizados, a perda de massa encontrada foi de 100%, mostrando este ser o ponto onde a maior parte do ligante já foi retirado. A partir daí, a descarga apenas “grava” o resíduo de carbono presente na amostra e no suporte. Este resíduo, entretanto, é de fundamental importância no controle do teor de carbono da amostra, de acordo com cada material a ser tratado. Para o material das amostras, o teor de carbono máximo admitido é de 0,03% [43]. Num sistema industrial de extração, deve-se calibrar o espectrógrafo que monitora a extração

para possibilita que este nível de carbono residual nos componentes possa ser relacionado com a intensidade da banda espectral do CH*.

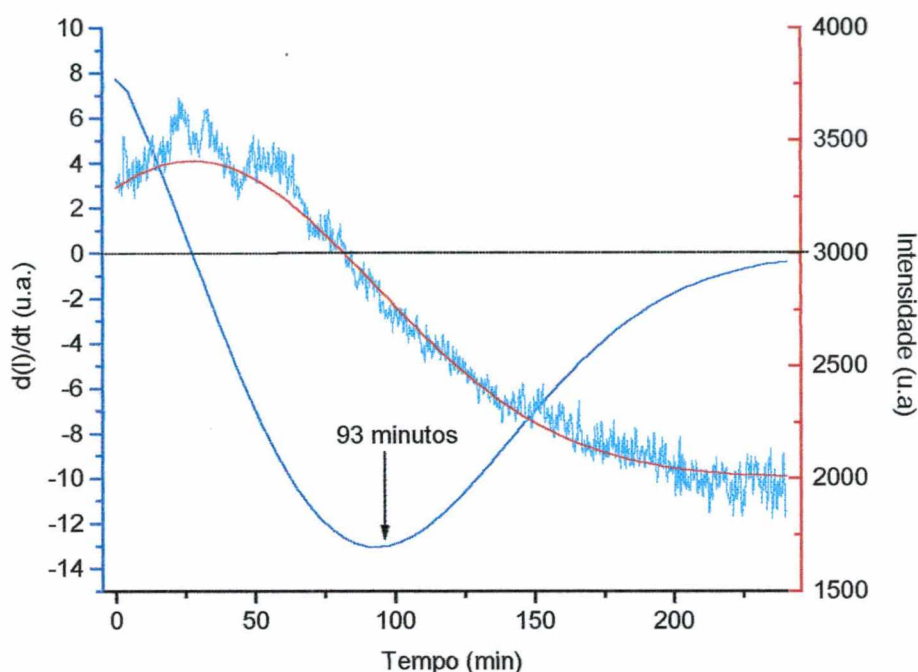
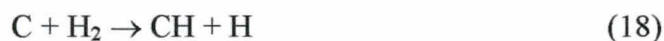


Figura 66 – Intensidade da banda CH*, com a melhor curva ajustada e a derivada da curva de ajuste

A presença desta banda no plasma só pode ser atribuída ao polímero presente na amostra. A formação desta banda seria causada provavelmente pelas seguintes reações:



Além destas reações a termólise do ligante deve gerar resíduos de carbono no reator, que se depositam sobre o cátodo e as paredes da câmara. Este carbono livre também resultará em CH pela reação:



Desta forma a intensidade da banda CH é dependente de dois processos,

⁵ Possível somente na configuração anódica

1. A taxa de decomposição do polímero e seus subprodutos. Este deve ser o principal processo de produção da banda CH no início da extração.
2. A gravura do carbono depositado. Este fenômeno deve ser mais significativo ao final da extração, o que nos permitiria controlar o teor de carbono residual no componente.

Matematicamente,

$$I_{CH*} = I_{poli} + I_C \quad (24)$$

onde I_{CH} , I_{poli} e I_C é a intensidade total da banda CH, a intensidade causada pelo polímero e a intensidade devida à gravura do carbono. Logo, as intensidades serão:

$$I_{poli} \propto (d\phi/dt) \quad (25)$$

e

$$I_C \propto (dC/dt) \quad (26)$$

onde as derivadas indicam a taxa de remoção do polímero e a gravura do carbono, respectivamente.

6.4.3 – Ensaios na configuração anódica

Os ensaios a 400°C foram repetidos para a configuração anódica do reator, como descrito no procedimento experimental. Por limitações geométricas do cátodo circular, a amostra foi cortada ao meio para possibilitar sua acomodação sobre o suporte aterrado colocado dentro do cátodo circular. Os resultados de espectroscopia ótica e de perda de massa se mostraram similares aos encontrados na configuração catódica, com a vantagem de um funcionamento mais suave da descarga. Entretanto, a mudança da geometria (massa e caminho médio que o ligante deve percorrer para sair do componente) e a diferença superior a 30% entre a temperatura registrada no termopar e na temperatura rotacional (N_2)⁶ inviabilizaram maiores conclusões sobre a extração anódica.

6.4.4 – Pré sinterização

O reator utilizado para a extração em plasma não permitia um ciclo de pré sinterização que possibilitasse o manuseio das amostras. Realizou-se então o ciclo de

⁶ Sobre a medição de temperatura através do espectro rotacional de N_2 consultar a referência [28].

extração de 400°C, duas horas, no reator de sinterização do Plasma/LABMAT. Este reator, além da robustez para suportar as temperaturas de sinterização, possui uma quantidade maior de fluxímetros e gases disponíveis, o que permitiu a utilização de mistura de gases para realizar a extração. Para comparar o teor de carbono das amostras antes e depois da pré sinterização, foram realizadas medidas em três atmosferas diferentes, hidrogênio, argônio e com a mistura Ar+20%H₂. Todos os ensaios realizados neste reator foram executados em configuração catódica. Os resultados encontrados estão expostos na Tabela XIII.

Tabela XIII – Percentual de carbono nas amostras, 400°C, 2 horas

Argônio	Argônio + H ₂	Hidrogênio
Pressão: 266 Pa	Pressão: 266 Pa	Pressão: 315 Pa
Fluxo: 100 sccm	Fluxo: 100 sccm	Fluxo: 100 sccm
Tensão: 250 V	Tensão: 220 V	Tensão: 440 V
0,26%	0,22%	0,18%

Como o teor de carbono foi menor quando da utilização do hidrogênio puro, optou-se por manter este gás no ciclo de extração anterior à pré sinterização. A pré sinterização, entretanto foi realizada com a mistura Ar+20%H₂. Todas as amostras sobreviveram ao processo de extração. Porém, próximo de 950°C, a maioria das amostras trincavam e geravam arcos violentos que as destruíam. Certamente isto se deve à adesão da amostra ao cátodo metálico, que então, trinca o componente na direção perpendicular ao comprimento devido à retração causada pela sinterização. Estas trincas são mais visíveis na face da amostra em contato com o cátodo, Figura 67. Aparentemente nenhuma destas trincas se originou durante o processo de extração, embora não possamos descartar de todo esta hipótese. A extração foi realizada com plasma de hidrogênio e a pré sinterização com a mistura 80% Ar e 20% H₂. Apesar dos defeitos, a resistência ao manuseio é suficiente para que não hajam danos a amostra quando de sua retirada do reator, o que não era possível com os corpos de provas sem ligante.

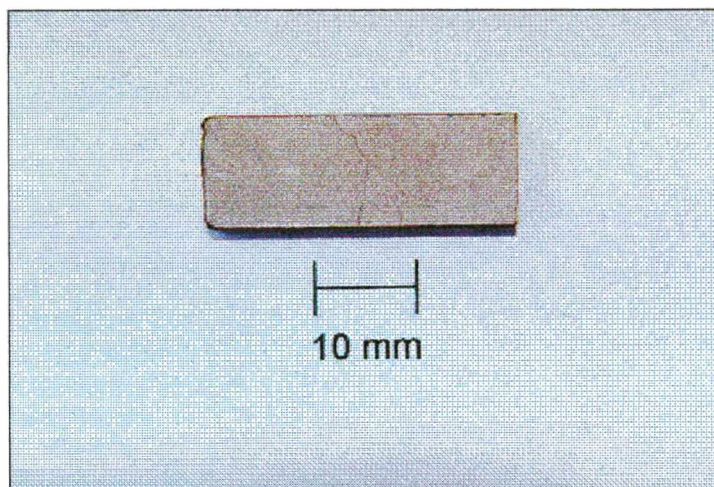


Figura 67 – Amostra pré sinterizada em plasma. Superfície em contato com o cátodo. Observar as trincas.

A Figura 68 contém a imagem da parte da amostra exposta a descarga após o ciclo de pré sinterização. A superfície da amostra apresenta-se escurecida, certamente por apresentar ainda resíduo de ligante.

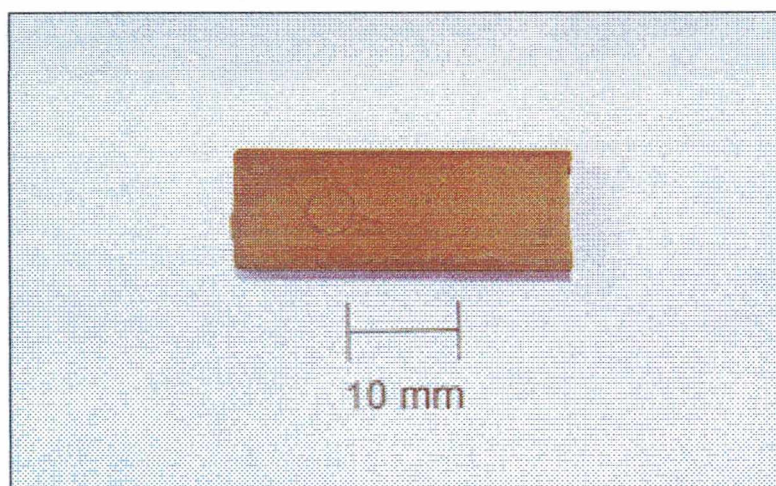


Figura 68 – Amostra pré sinterizada. Superfície exposta à descarga

Na fotografia seguinte (Figura 69) visualiza-se a seção transversal fraturada da amostra de aço ABNT 316L, pré sinterizada a 950 C durante 20 min. Nesta imagem pode-se observar o acúmulo do ligante e resíduos junto à superfície da amostra. Aparentemente, os gases emitidos pela amostra durante a extração aumentam o potencial químico de carbono junto à superfície do componente, dificultando a decomposição do polímero em espécies gasosas do tipo C_xH_y . Isto nos leva a propor que na extração em plasma com a configuração catódica ocorrem dois fenômenos durante a extração, a saída do ligante desde o interior do componente e a degradação do ligante

gasoso na descarga. O ligante parece se acumular na superfície da amostra e só então ser eliminado pelo plasma.

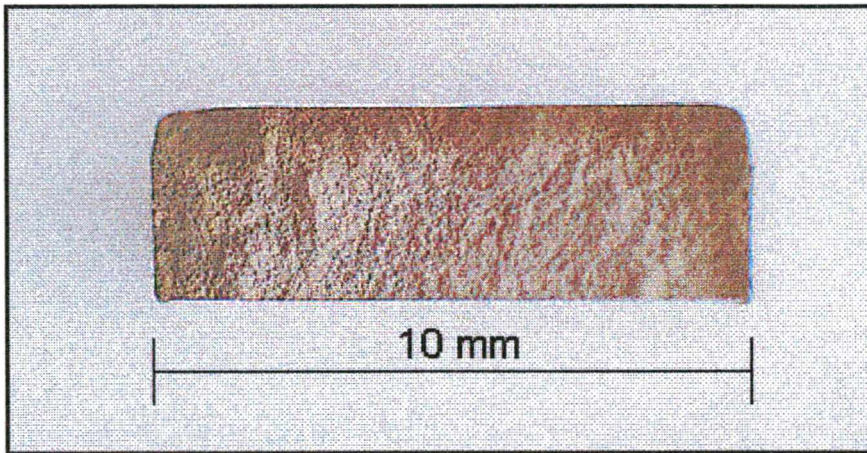
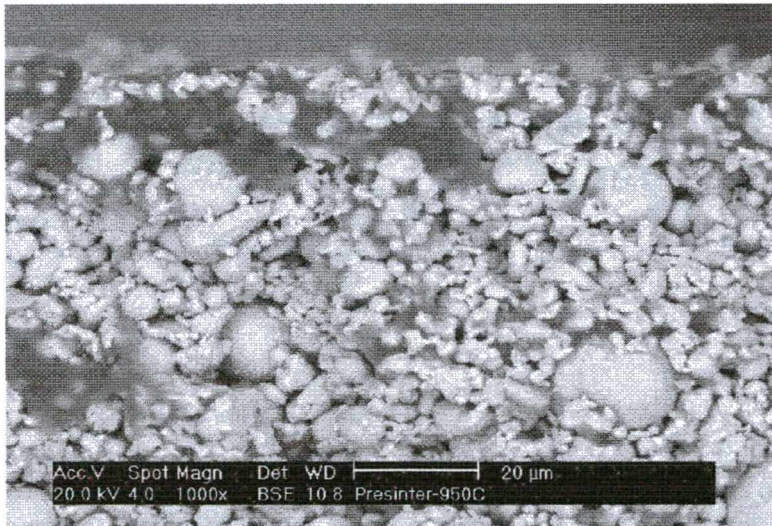


Figura 69 – Perfil da amostra pré sinterizada a 950°C durante 20 minutos.

As micrografias 70 e 71 exibem a superfície da amostra exposta à descarga e a face em contato com o cátodo. Nestas, fica evidente o acúmulo de ligante na superfície da amostra mesmo a 950°C.



**Figura 70 – Superfície exposta a descarga da amostra pré sinterizada a 950°C.
Notar o resíduo de ligante**

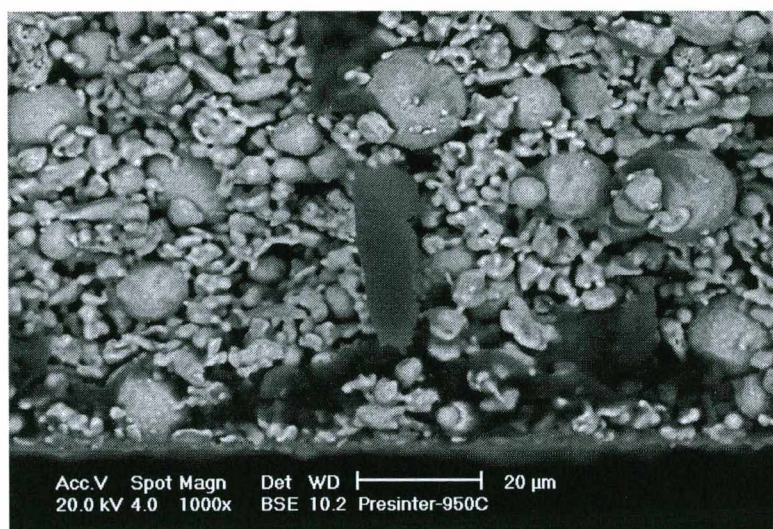


Figura 71 – Superfície em contato com o cátodo da amostra pré sinterizada a 950°C. Notar o resíduo de ligante

A análise do teor de carbono residual na amostra mostrou um percentual de 0,08%, acima portanto do percentual exigido para este material. Se o ciclo de pré sinterização pudesse ter sido levado até o fim certamente o resíduo de carbono proveniente do ligante seria eliminado e o teor de carbono estaria dentro da faixa tolerável para este material, como já comprovado em experimentos em escala piloto industrial.

Conclusões

Ao principiarmos este trabalho propusemos alguns questionamentos acerca da viabilidade da extração de ligantes no ambiente de processamento de um reator de plasma. A seguir, as principais conclusões desta dissertação:

1. É perfeitamente viável a extração dos ligantes orgânicos utilizados no processo de moldagem por injeção num reator de plasma funcionando com uma descarga luminescente em regime anormal.
2. Comparando a extração em plasma com a extração térmica, podemos afirmar que o tratamento em descarga luminescente é mais eficiente em termos de perda de massa para as mesmas pressão, atmosfera e temperatura de processamento, desde que o componente tenha sido submetido a um ciclo prévio de abertura de poros.
3. O processo pode ser monitorado de maneira não intrusiva, através do controle da intensidade da banda CH* por espectroscopia ótica de emissão. O ponto final e o controle do teor de carbono residual no componente são algumas das informações que podem ser relacionadas com a intensidade da banda.
4. A extração pode ser realizada tanto na configuração anódica quanto na catódica. A descarga na extração anódica mostrou-se menos propensa a arcos, com um funcionamento mais suave. A comparação com a extração catódica não foi conclusiva.
5. As amostras tratadas neste trabalho apresentaram uma evolução da sua estrutura porosa similar ao processo térmico, o que nos leva a concluir que a descarga, pelo menos em sua configuração catódica, afeta o componente tratado apenas na sua superfície e numa pequena faixa junto a ela. A influência das espécies ativas na extração concentra-se em torno do componente, onde o ligante na forma de gás é degradado pela descarga.

6. O ligante no compactado se acumula junto à superfície, ao contrário de todos os processos utilizados atualmente. Isto corrobora a hipótese de que o plasma decompõe o gás emitido pela amostra e deposita algum resíduo proveniente deste de volta sobre o componente.
7. A extração e a pré sinterização do componente podem ser realizadas num mesmo ambiente de processamento.
8. Nestes experimentos, a descarga de hidrogênio puro se mostrou mais efetiva na remoção do carbono que o argônio puro e a mistura Ar+20%H₂.

Referências Bibliográficas

1. BLASS, A., Processamento de Polímeros. Editora da UFSC 1988
2. GERMAN, R., Powder Injection Molding, MPIF, 1990
3. GERMAN, R., BOSE, A., Injection Molding of Metals and Ceramics, MPIF, 1997
4. GERMAN, R., CORNWALL, R. Worldwide Market and Technology for Powder Injection Molding, The International Journal of Powder Metallurgy, 33(4): 23-7, 1997
5. REED, J., Principles of Ceramic Processing, 2 ed., John Wiley & Sons, 1995
6. THÜMLER, F., OBERACKER, R., An Introduction to Powder Metallurgy, The Institute of Materials, 1993
7. ANGERMANN, H. VAN DER BIEST, O., A Review of Debinding Technologies and Suitable Binders for Powder Injection Molding, Materials by Powder Technology PTM '93, Dresden, 1993
8. BRUMATI, P., Utilização de Ceras Naturais no Processo de Moldagem de Cerâmicas por Injeção, Dissertação de Mestrado, UFSCar, 1995.
9. CATAMOLD®, A NEW DIRECTION FOR POWDER INJECTION MOLDING, Catálogo, BASF, 1998
10. GERMAN, R., Theory Of Thermal Debinding The International Journal of Powder Metallurgy 23 (4), 1987 237-45
11. HWANG, K. S., HSIEH, Y. M., Comparative Study of Pore Structure Evolution During Solvent and Thermal Debinding of Powder Injection Molded Parts.
12. <http://epma.com/pim/>
13. <http://psu.esm.edu/>
14. BATISTA, V.J., Desenvolvimento do Processo de Sinterização por Plasma, Tese de Doutorado, PPGEM/UFSC, 1998
15. GERMAN, R., CORNWALL, R., The Powder Injection Molding Industry and Industry and Market Report. MPIF, 1997
16. BATISTA, V., BINDER, R., MUZART, J. KLEIN, A., Iron Sintering in na Abnormal Glow Discharge, The International Journal of Powder Metallurgy, 1999
17. CIMA, M.J, LEWIS, J.A., DEVOE, A.D., Binder Distribution in Ceramic Greenware During Thermolysis, Journal of American Ceramic Society, 72 (7), 1192-99, 1989
18. MENDES, L. A., Sistematização do Desenvolvimento de um Reator de Processamento de Materiais por Plasma, Estudo Dirigido, CPGEM/UFSC, 1998
19. KUPPERBLATT, G., CHUNG, C., Evaluation Solubility in Powder Injection Molding Binders, The International Journal of Powder Metallurgy 29 (3), 229-37, 1993

20. LOGRASSO, B.K., GERMAN, R., Thermal Debinding of Injection Molded Compacts, Powder Metallurgy International, 22 (1) 17-22, 1990
21. BEZIAT, A., PERRE C., LUMIA G., CALÈS M., The Removal of Ceramic Binding Agents Using Supercritical CO₂, Proceedings of the 5th Meeting on Supercritical Fluids – Materials and Natural Products Processing
22. KULKARNI, K., Factors Affecting Dimension Precision of MIM Compacts Under Production Conditions, Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, Vol. 5, Part 19, 19.157-70, MPIF, 1996
23. CHARTIER, T., FERRATO M., BAUMARD F., Supercritical Debinding of Injection Molded Ceramics, Journal of American Ceramic Society, 78 (7), 1787-92, 1995
24. SHIMIZU T., T SANO T., I MOCHIZUKE S., FUCHIZAWA, M., A Debinding Method Using Supercritical CO₂ on MIM Process, Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials 19, 207-12, 1996
25. CHARTIER, T., FERRATO M., BAUMARD F., Influence of the Debinding Method on the Mechanical Properties of Plastic Formed Ceramics, Journal of European Ceramic Society, 15, 899-903, 1995
26. SHIVASHANKAR, T. GERMAN, R., Shape Parameters For Predicting Debinding Times of Real Shapes Produced Via PIM, <http://epma.com/pim/pmtec97>
27. BRUNATTO, S., Nitretação por Plasma de Ferro Sinterizado, Dissertação de Mestrado, PPGEM, UFSC, 1990
28. MALISKA, A., Influência de Elementos de Liga e do Oxigênio no Processo de Nitretação por Plasma de Aços Sinterizados, Tese de Doutorado, PPGEM, UFSC, 1995
29. CHAPMAN, B., Glow Discharge Process, New York John Wiley & Sons, 1980
30. CINELLI, M.J., Relatório de Bolsista Recém Doutor, CAPES – CNPq, 1998
31. BATISTA, V., NEVES, J.K., MAFRA, M., CINELLI, M.J., MENDES, L., MARTINS, S.T., MUZART, J., KLEIN, A.N., Sinterização de Titânio em um Reator de Plasma; Resultados Preliminares, XIII CBECIMAT – Curitiba – 1998
32. NEVES, J., Manutenção do Teor de Carbono na Sinterização por Plasma de Componentes de ABNT 4340 Injetados, Dissertação de Mestrado, PPGEM, UFSC, 1999
33. MOURA CAMPOS, M. Química Orgânica, Vol. 1, Ed. Edgard Blücher, 1976
34. SOLDI, V., Comunicação Privada, 1999
35. CALLISTER, W., Materials Science and Engineering, an Introduction, 3^a edição, New York, John Wiley & Sons, 1996
36. ANGERMANN, H., YANG, F., VAN DER BIEST, O., Catalytic Effects During Binder Removal from Powder Compacts, The International Journal of Powder Metallurgy, 28(4), 361-7

37. FINN, C., Vacuum Binder Removal and Collection, , The International Journal of Powder Metallurgy, 27(2), 127-32
38. AMORIM, J., Função de Distribuição dos Electrões numa Descarga de Azoto, Tese de Doutorado, Universidade de Coimbra, 1977
39. NAHORNY, J., Espectroscopia Ótica de Descargas de N_2/O_2 , Dissertação de Mestrado, Curso de Pós Graduação em Físico-Química, UFSC, 1986
40. HWANG, K., HSIEH, Y., Comparative Study of Pore Structure Evolution During Solvent and Thermal Debinding of PIM Parts, Metallurgical and Materials Transactions A, 27, 245-53, 1996
41. HWANG, K., LIN, H., LEE, S., Thermal, Solvent and Vacuum Debinding Mechanisms of PIM Compacts, Materials and Manufacturing Processes, 12(4), 593-608, 1997
42. HWANG, K., TSOU, T., Thermal Debinding of Powder Injection Molded Parts: Observations and Mechanisms
43. PADILHA, A., GUEDES, L., Aços Inoxidáveis Austeníticos – Microestrutura e Propriedades, Editora Hemus, São Paulo, 1994
44. WENDLANDT, W., Thermal Analysis, 3^a ed., John Wiley & Sons, 1986
45. MARTINS, S.T., Estudo da Viabilidade da Extração de Ligantes Via Plasma em Componentes Metálicos Injetados, Projeto de Dissertação de Mestrado, CPCEM, UFSC, 1997